

SÉRIE A n° 859
N° D'ORDRE
1659

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. CANALS

Chargé de cours à la Faculté de Pharmacie
de Montpellier

1^{re} THÈSE. — DU RÔLE PHYSIOLOGIQUE DU MAGNÉSIUM CHEZ
LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le 16 décembre 1920 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND. *Président.*

A. GUILLET..... }
AUGER } *Examineurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE ROUMÉGOU & DÉHAN

IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ

1920

DU RÔLE PHYSIOLOGIQUE
DU MAGNÉSIUM
CHEZ LES VÉGÉTAUX

SÉRIE A N° 859
N° D'ORDRE
1659

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

E. CANALS

Chargé de cours à la Faculté de Pharmacie
de Montpellier

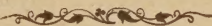
1^{re} THÈSE. — DU RÔLE PHYSIOLOGIQUE DU MAGNÉSIUM CHEZ
LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le .. décembre 1920 devant la Commission d'examen



MM. GABRIEL BERTRAND. *Président.*
A. GUILLET..... } *Examineurs.*
AUGER..... }



MONTPELLIER

IMPRIMERIE ROUMÉGOU & DÉHAN
IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ

1920

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen N...

Doyen honoraire P. APPELL

Professeurs honoraires {
P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
BOUTY.

Professeurs {
LIPPMANN Physique.
E. PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Gaston BONNIER Botanique.
KÉNIGS Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER Chimie organique.
JOANNIS Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET Electrotechnique générale.
WALLERANT Minéralogie.
ANDOYER Astronomie.
PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG Géologie.
H. LE CHATELIER Chimie.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{re} P. CURIE Physique générale.
CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie.
Emile BOREL Physique mathém. et calcul des probabilités.
MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
G. PRUVOT Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
MATRUCHOT Botanique.
ABRAHAM Physique.
CARTAN Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD Géométrie supérieure.
MOLLIARD Physiologie végétale
LEBESGUE Application de l'analyse à la géométrie.
LAPICQUE Physiologie.
GENTIL Géographie physique,
VESSIOT Calcul différentiel et calcul intégral.
COTTON Physique théorique et physique céleste.
DRACH Mathématiques générales.
N. Histologie.
N. Zoologie.
N. Physique.

Professeurs adjoints {
LEDUC Physique.
HÉROUARD Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie.
Remy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LESPIEAU Chimie.
SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
PEREZ Zoologie (Evolution des êtres organisés).
RABAUD Biologie générale.
PORTIER Physiologie.
BLAISE Chimie organique.
PECHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire D. TOMBECK.

A ma Femme

E. C.

A M. LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Professeur à la Faculté des Sciences

Chef de Service à l'Institut Pasteur

E. C.

A M. LE PROFESSEUR F. JADIN

Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

A M. LE PROFESSEUR A. ASTRUC

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

A. M. LE PROFESSEUR J. PAVILLARD

Professeur-Adjoint à la Faculté des Sciences de Montpellier

E. C.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	13

PREMIÈRE PARTIE

(STATIQUE)

Le Magnésium dans la nature

(minéraux et végétaux)

CHAPITRE PREMIER.

Le magnésium dans les roches et dans les eaux...	17
§ I Historique.....	17
§ II Le magnésium dans les minéraux et les roches.	18
§ III Le magnésium dans les eaux minérales....	19
§ IV Le magnésium dans l'eau de mer.....	20
§ V Le magnésium dans le sol arable.....	20

CHAPITRE II.

Aperçu géobotanique.....	21
§ I Considérations générales.....	21
§ II La flore de la serpentine.....	23
§ III La flore de la dolomie.....	25

CHAPITRE III.

Le magnésium dans les végétaux.....	29
--	-----------

PREMIÈRE SECTION

Résultats antérieurs

§ I Méthodes analytique et synthétique.....	29
§ II Le magnésium dans les cendres végétales....	29
§ III Principales combinaisons organiques du magnésium (chlorophylle..., etc.).....	33

§ IV	Secrétions, Excrétions... etc.....	41
§ V	Lithogénèse dolomitique.....	42

DEUXIÈME SECTION

Recherches Personnelles

§ I	Technique analytique.....	44
1 a)	Degré de précision des différentes méthodes de dosage du calcium.....	45
b)	Degré de précision des différentes méthodes de dosage du magnésium...	53
2	Dosage du calcium en présence du magnésium	62
3	Dosage du calcium et du magnésium dans les milieux salins complexes..	68
§ II	Dosage du magnésium dans quelques plantes (xérophiles et hygrophiles).....	72

DEUXIÈME PARTIE

(DYNAMIQUE)

Rôle du Magnésium

CHAPITRE PREMIER.

Rôle plastique du magnésium.....	75
---	-----------

CHAPITRE II.

Rôle catalytique du magnésium.....	77
§ I Catalyse chimique et catalyse biologique.....	77
§ II Fonction chlorophyllienne et magnésium.....	80
§ III Actions diastasiques et magnésium.....	88

CHAPITRE III.

Toxicité du magnésium.....	91
-----------------------------------	-----------

PREMIÈRE SECTION

Résultats antérieurs

§ I	Historique	91
§ II	Calcium et magnésium.....	92

DEUXIÈME SECTION

Recherches Personnelles

I. Action du magnésium sur les végétaux supérieurs.....	96
§ I Technique.....	96
§ II Expériences sur le Pois.....	100
§ III Expériences sur le Lupin.....	103
§ IV Expériences sur le Maïs.....	105
§ V Conclusions.....	105
II. Action du magnésium sur les végétaux inférieurs.....	107
I Technique.....	107
§ II Expériences sur l' <i>Aspergillus niger</i>	108
§ III Expériences sur les ferments du Képhir.....	110
III. Conclusions de ces recherches.....	114

CHAPITRE IV.

Applications agronomiques.....	117
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	121
BIBLIOGRAPHIE.....	125

Introduction

Les phénomènes chimiques jouent, comme on sait, dans la nutrition végétale et animale, un rôle prépondérant.

Adaptées aux recherches physiologiques, les deux méthodes fondamentales, la méthode analytique et la méthode synthétique, ont permis, grâce à leurs perfectionnements successifs, d'aborder, sinon d'approfondir, quelques-uns des problèmes relatifs à la présence chez les Êtres vivants d'une assez nombreuse série de corps simples, métalloïdes ou métaux, en proportion extrêmement inégale.

On sait aujourd'hui que ni la constance, ni l'abondance relative de chacun de ces corps, ne peut servir, soit de critérium de leur utilité, soit de fil conducteur pour leur répartition en catégories biologiquement définies.

Dès 1870, en effet, RAULIN avait déjà mis en évidence l'influence favorable et, par conséquent, le caractère d'utilité d'un corps (1) représenté seulement à l'état de traces presque impondérables dans la matière vivante.

La remarquable découverte de G. BERTRAND, sur le rôle du manganèse dans la laccase, a donné une vive impulsion à ces recherches, et orienté la physiologie expérimentale dans une voie nouvelle, dont on apprécie de plus en plus la fécondité.

Le rôle d'*agent catalyseur*, établi pour la première fois par ce savant, à l'occasion du manganèse de la laccase, s'étendra vraisemblablement peu à peu à tous les « *infinitement petits chimiques* » (2), c'est-à-dire à tous les corps simples, métalloïdes ou métaux, dont la présence est plus ou moins constante dans

(1) Action du zinc sur l'*Aspergillus niger*.

(2) Selon l'expression imagée donnée par G. BERTRAND.

les tissus des animaux et des plantes, mais en quantité tellement minime que les méthodes les plus délicates peuvent être parfois à peine assez sensibles pour les mettre en évidence.

L'étude de l'importance des infiniment petits chimiques, dans les phénomènes physiologiques, a d'ailleurs été systématiquement entreprise dans le laboratoire de M. G. BERTRAND, et « si l'étude des autres éléments infiniment petits, comme le disait récemment cet éminent chimiste, n'a pas été poussée aussi loin que celle du manganèse, la solution du problème peut être considérée, dans son ensemble, comme assez bien établie déjà pour n'avoir plus qu'à avancer ».

On connaît, en effet, les belles recherches de JAVILLIER, sur le rôle physiologique du zinc chez les végétaux, les travaux analogues de AGULHON, sur le bore, et de M^{lle} ROBERT, sur le calcium.

STOKLASA, étudiant la diffusion de l'aluminium dans les plantes, a indiqué que l'absorption par la cellule des ions Al de l'eau ou du sol semblait constituer pour la flore hygrophile une exigence physiologique spéciale ; JADIN et ASTRUC ont montré que l'arsenic fait partie intégrante de la cellule végétale, tout comme G. BERTRAND l'avait déjà démontré pour la cellule animale. GAUTIER et CLAUSMANN ont mis en relief l'action du fluor dans la végétation ; MAQUENNE et DEMOUSSY ont pu déduire, de leurs toutes récentes recherches, que la plante semble utiliser le cuivre à la formation de ses organes et de ses réserves alimentaires. Enfin DELÉZENNE a démontré que le venin des serpents est beaucoup plus riche en zinc que les autres liquides ou tissus vivants, et surtout que son activité est proportionnelle à la teneur en métal ; le rôle du zinc dans ce cas paraît analogue à celui du manganèse dans les oxydases.

Ainsi s'affirme, sans chercher d'autres exemples pour ces infiniment petits chimiques minéraux, la valeur d'éléments physiologiques aussi légitimes, aussi nécessaires que la traditionnelle douzaine de corps simples, C. O. H. Az..., etc., généralement considérés comme « plastiques » par destination, parce qu'ils représentent, à moins de 1/1000^e près, le poids total du corps des Êtres vivants.

Loin de s'exclure, les fonctions biologiques les plus diverses peuvent être remplies par un seul et même corps : le calcium, par exemple, a une valeur plastique considérable ; il exerce en outre une action catalytique incontestable ; il possède, enfin, un rôle antitoxique spécifique de la plus haute importance ; c'est un *élément physiologique* au sens le plus large du mot.

On peut en dire autant du magnésium. Sans avoir la notoriété mondiale ou l'importance économique du calcium, il est répandu partout dans les sols et dans les eaux. L'universalité de sa présence chez les végétaux est reconnue depuis longtemps. La « toxicité » du magnésium est légendaire ; il passe même, sans doute, aux yeux de certains naturalistes, comme le prototype des « éléments toxiques ».

Je me suis efforcé de mettre en relief quelques-uns des aspects essentiels de la curieuse physionomie du magnésium biochimique ; mon unique ambition pour ce travail, est qu'il ne soit pas jugé trop indigne de la remarquable lignée scientifique dont G. BERTRAND a été l'éminent protagoniste.

Mon mémoire est divisé en deux parties :

Dans la première partie, d'ordre **statique**, sont envisagées les notions multiples et très diverses relatives à la *présence* du magnésium dans la nature et les rapports de cette présence avec l'organisation et la distribution des végétaux ;

La deuxième partie, d'ordre **dynamique**, est consacrée à l'examen critique et expérimental de quelques-uns des modes d'activité physiologique du magnésium et de son comportement spécifique dans la vie végétale ; il m'a paru que je ne pouvais ici mieux faire que de m'inspirer directement de l'œuvre de GABRIEL BERTRAND et de ses disciples.

..

Avant d'entrer en matière, j'ai l'agréable devoir d'adresser mes plus vifs remerciements à tous ceux qui m'ont encouragé, soutenu, guidé pour l'accomplissement de ce travail,

Tout d'abord à M. le Professeur GABRIEL BERTRAND qui, après m'avoir réservé le plus bienveillant accueil et conseillé comme sujet de thèse l'étude biochimique du magnésium, m'en a montré la portée générale et formulé les directives fondamentales.

Ensuite à mes Maîtres de l'Université de Montpellier, à qui je dois tant.

C'est dans le laboratoire de M. le Professeur JADIN, aujourd'hui doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, que cette thèse a été commencée ; c'est dans celui de M. le Professeur ASTRUC qu'elle a été terminée. Les mots sont bien insuffisants pour exprimer toute ma reconnaissance à leur égard : leurs bienfaits sont trop nombreux et ne datent pas d'hier. Qu'ils soient assurés de ma respectueuse affection.

Je veux dire maintenant toute ma gratitude à M. le Professeur PAVILLARD. Au cours de ce travail, j'ai eu le bonheur d'être reçu dans son laboratoire ; avec une amabilité dont je suis confus, ce savant biologiste ne m'a ménagé ni son temps ni ses conseils. L'étude du rôle phytogéographique du magnésium a été faite sous sa direction, et nombreuses sont les références bibliographiques qu'il m'a communiquées.

PREMIÈRE PARTIE

(STATIQUE)

LE MAGNÉSIUM DANS LA NATURE

(MINÉRAUX ET VÉGÉTAUX)

CHAPITRE PREMIER

Le Magnésium dans les roches et dans les eaux

§ 1^{er}. — Historique.

C'est en 1707 que VALENTIN [164](1) retira des eaux-mères de la fabrication du salpêtre un sel amer, lequel avait déjà été entrevu par M. GREW [73] dans l'eau minérale d'Epsom.

A cause de sa présence dans cette eau minérale et dans le talc, on lui donne le nom de terre amère ou terre de talc.

Pendant une cinquantaine d'années environ, la magnésie reste confondue avec la chaux. BLACK (1754), BERGMANN et MARGRAFT (1759) les différencient ; BLACK lui donne le nom de magnésie blanche par opposition avec la magnésie noire qui était le nom du peroxyde de manganèse. En 1808, DAVY pense que la magnésie est un oxyde, mais ne peut le démontrer.

BUSSY (1829), en décomposant le chlorure de magnésium par le potassium, arrive enfin à isoler le magnésium.

(1) Les nombres entre crochets se rapportent à l'Index bibliographique.

§ II. Le Magnésium dans les minéraux et les roches.

S'il n'existe pas à l'état natif, le magnésium entre par contre dans de nombreuses combinaisons solubles ou insolubles.

A l'état de silicates complexes, associé au calcium, au fer et à l'alumine, on le rencontre dans les amphiboles, les pyroxènes, les péridots, etc. Mais il existe à l'état de silicate à peu près pur, dans des silicates de métamorphisme du genre serpentine.

Ce groupe des silicates hydratés de magnésie, comprend le talc ($4 \text{ Si O}^2 \cdot 3 \text{ Mg O H}^2 \text{ O}$), la magnésite ou l'écume de mer ($3 \text{ Si O}^2 \cdot 2 \text{ Mg O } 2 \text{ H}^2 \text{ O}$) et la serpentine proprement dite ($2 \text{ Si O}^2 \cdot \text{Mg O } 2 \text{ H}^2 \text{ O}$). Pendant longtemps, tous les minéraux, connus sous le nom de serpentine, avaient été considérés comme des produits d'altération soit du péridot olivine, soit des amphiboles ou des pyroxènes.

En 1891, G. FRIEDEL examinant des cristaux provenant de la mine de Tilly-Foster (New-York), reconnaît l'existence de la serpentine cristallisée.

LACROIX [89] juge dès lors nécessaire de distinguer dans la serpentine plusieurs types, différant par leurs propriétés optiques. Donc, si la serpentine, dans la plupart des cas, est le résultat d'une pseudomorphose aux dépens de certains silicates essentiels des roches basiques, elle peut aussi avoir pris naissance par la cristallisation du silicate de magnésie hydraté.

Dans les roches sédimentaires proprement dites, le magnésium se présente principalement sous la forme de carbonates, ce sont : la giobertite et surtout la dolomie.

La giobertite est un carbonate de magnésium assez pur, ferrugineux dans les variétés dites : pistomésite et mésitine.

La dolomie répond à la formule $\text{CO}^2 \text{ Ca}$, $\text{CO}^2 \text{ Mg}$. Dédiée à DOLOMIEU, en souvenir d'observations faites en 1789 par ce géologue dans le Tyrol vénitien, cette roche sédimentaire se présente en masses grenues ou compactes, elle est quelquefois bitumineuse, fétide et cendreuse. Très répandue dans la nature, on la rencontre à tous les étages géologiques, tantôt en masses

considérables formant de véritables montagnes, comme dans le Tyrol, tantôt en nappes constituant des bancs à découvert ou dans le sous-sol comme en Provence. Enfin on peut la trouver en assises plus ou moins stratifiées dans certains étages calcaires ou encore sous la forme de grands manchons dans certains gites métallifères où la dolomie semble engainer le filon.

Le magnésium se trouve encore dans de nombreux minéraux beaucoup moins importants et moins répandus que les précédents. Citons seulement la Boracite ($8 \text{ B}^2\text{O}^3, 6 \text{ MgO}, \text{Mg Cl}^2$), l'Epsomite ($\text{SO}^4\text{Mg}, 7 \text{ H}^2 \text{ O}$) et enfin la Carnallite, chlorure double de potassium et magnésium ($\text{K Cl}, \text{MgCl}^2, 6 \text{ H}^2 \text{ O}$).

§ III. — Le Magnésium dans les eaux minérales.

Les eaux dites minérales riches en sels de magnésium, sont nombreuses et beaucoup d'entre elles doivent précisément aux sels de magnésium leurs principales propriétés thérapeutiques. Montmirail (14 gr. 1 ‰ SO^4Mg), Châtel-Guyon (1 gr. 56 Mg Cl^2), Cruzy dans l'Hérault (88 gr. ‰) comptent parmi les plus riches; Puits-Salé dans le Jura, Vittel, Contrexéville dans les Vosges, Saint-Galmier dans le Plateau Central renferment encore des doses appréciables de sels magnésiens. En Algérie, les Bains de la Reine contiennent 4 gr. 31 de MgCl^2 ‰; en Espagne, l'eau de Rubinat si connue possède 3 gr. 26 de SO^4Mg ; en Suisse, Birmenstorff donne à l'analyse 22 gr. de SO^4Mg . Citons enfin les eaux de Sedlitz et d'Huniady-Janos, en Hongrie, qui renferment la première 32 gr. de SO^4Mg et la deuxième 22 gr. du même sel par litre.

On peut encore signaler les eaux-mères du lac de la Sebkhah el Melah, dépression naturelle de 15 à 20.000 hectares qui s'étend sur la côte Sud tunisienne, près de Zarzis. Ces eaux-mères, source très importante de brome et de potasse, sont également riches en magnésium; elles renferment 32 gr. de SO^4Mg et 141 gr. de MgCl^2 par litre. (In *Rev. Scientifique*, 9-1919).

§ IV. — Le Magnésium dans l'eau de mer.

L'eau de mer est un véritable réservoir naturel de magnésium, qui s'y trouve à l'état de chlorure, de sulfate ou de carbonate.

Voici quelques chiffres :

Océan Atlantique.....	1 gr.	Mg	%.
Mer du Nord	1 gr. 3	—	—
Méditerranée.....	3 gr.	—	—
Océan Pacifique.....	1 gr. 3	—	—

§ V. — Le Magnésium dans le sol arable.

La magnésie se rencontre, habituellement, dans tous les sols meubles ou arables qui ne sont, en définitive, que le résultat plus ou moins indirect de la désagrégation des roches anciennes; la circulation des eaux de ruissellement et d'infiltration assure aux terres naturelles ou cultivées un renouvellement régulier de cet élément, dont la proportion varie de 0,5 à 4 % dans les terres ordinaires. Il y aurait, d'ailleurs, comme l'observait récemment O. LÖEW [106], avantage à ne pas négliger dans l'analyse des sols, la détermination de la magnésie, en vue de l'utilisation rationnelle des amendements minéraux.

CHAPITRE II

Aperçu géobotanique

§ I. — Considérations générales

Au point de vue phytogéographique, l'action des substances minérales du milieu habitable et spécialement de celles du sol, se traduit de manières très diverses.

Elle détermine parfois un démembrement général du tapis végétal en fractions plus ou moins nettement délimitées, caractérisées par leur physionomie collective et par leur composition floristique (1) ; ailleurs, cette action est plus étroitement spécifique ou individuelle, en rapport avec une appétence ou avec une *tolérance* particulière de certaines plantes vis-à-vis de tel ou tel principe minéral.

Dès les premières pages de son intéressante thèse sur le zinc biologique, JAVILLIER expose le cas des « plantes calaminaires », *Viola calaminaria*, etc., exclusivement cantonnées dans les terrains riches en minerais de zinc, blende ou calamine. JAVILLIER rappelle avec raison que les botanistes ne sont pas entièrement d'accord au sujet de l'autonomie ou de la valeur systématique réelle de ces formes végétales ; aucun doute ne saurait du moins subsister sur le fait même de leur localisation ; ce petit problème phytogéographique peut être considéré comme résolu sous le point de vue purement écologique (adaptation au milieu).

Il en est tout autrement, comme on sait, à l'égard du calcium. Le rôle phytogéographique de cet élément est tellement complexe et universel, que M^{lle} ROBERT, dans sa Thèse de doctorat,

(1) Associations et formations.

pouvait à peine l'effleurer sous peine d'être entraînée bien loin de son objectif essentiel. On connaît l'ingénieuse explication suggérée par M^{lle} ROBERT pour justifier le comportement différent des espèces qualifiées respectivement de *calcicoles* et *calcifuges*.

Les plantes calcifuges seraient des plantes douées d'un grand pouvoir absorbant vis-à-vis du calcium.

Ces plantes vivent de préférence sur des terrains pauvres en chaux, parce que leur grande faculté d'assimilation leur permet d'y puiser une quantité de calcium suffisant à leur développement ; mais elles sont exclues des terrains calcaires parce que les quantités de calcium qu'elles y absorberaient sont trop fortes et atteindraient bien vite la dose toxique.

Les plantes calcicoles, au contraire, auraient un très faible pouvoir d'absorption vis-à-vis du calcium, ce qui leur permet de se maintenir sur des sols très chargés de calcium sans en souffrir.

Ce pouvoir spécifique, expérimentalement vérifié dans quelques cas par M^{lle} ROBERT, réclamerait évidemment une analyse approfondie. Confirmé dans sa généralité et circonscrit dans son activité par la « toxicité » du calcium, il résoudrait dans le sens purement physiologique, c'est-à-dire de la façon la plus satisfaisante, l'une des questions les plus âprement débattues de la phytogéographie écologique.

Calcium d'une part, humus d'autre part, représentent en effet, comme on sait, les assises fondamentales de l'*édaphisme*, c'est-à-dire de l'étude écologique du sol dans ses rapports avec la vie végétale. Problèmes ardues et néanmoins essentiels, dont la solution devait échapper également aux adeptes trop exclusifs des deux théories opposées : la théorie physique et la théorie chimique ; l'orientation actuelle des recherches paraît évidemment plus heureuse : l'*édaphisme physico-chimique* réalisant un compromis des plus avantageux entre les deux doctrines rivales, a déjà introduit dans l'interprétation écologique du sol, quelques-unes des notions les plus fécondes de la physico-

chimie, l'état colloïdal, la pression osmotique, l'ionisation; voilà sans doute pour l'avenir le véritable trait d'union entre la biochimie et la phytogéographie.

§ II. — La flore de la serpentine.

Le magnésium occupe un rang privilégié dans la nombreuse série des éléments chimiques intéressants au point de vue biologique. Aux « plantes calaminaires », il nous permet de donner immédiatement la réplique avec « les plantes de la serpentine ».

Asplenium adulterinum Milde (1863) et *A. Serpentina* Tausch (1839) sont deux fougères assez répandues dans l'Europe centrale, mais exclusivement localisées sur les rochers de serpentine. *Asplenium adulterinum* est une forme voisine de l'*Asplenium viride*, dont elle diffère surtout par le contour largement ovale ou suborbiculaire de ses folioles très brièvement pétiolulées. Elle manque totalement en France (sauf peut-être en Haute-Vienne), mais est disséminée en Suisse, Allemagne, Autriche, Hongrie, etc...

A. Serpentina, connu également sous le nom de *A. cuneifolium* Viviani, est considéré souvent comme une sous-espèce de l'*A. Adiantum-nigrum*; il en diffère surtout par la forme triangulaire en coin de ses folioles, par l'aspect plus terne des feuilles non luisantes et par une moindre rusticité, la plupart des feuilles disparaissant avant l'hiver. Son aire d'extension est assez vaste et s'étend de l'Ecosse à la région Balkanique en passant par la France où cette fougère est toujours rare (1) (Haute-Vienne, Cantal, Aveyron, Gard, etc.).

Après avoir été assez longtemps discutée, l'autonomie de ces deux formes paraît définitivement reconnue par les systématiciens les plus autorisés.

(1) Signalée probablement par erreur dans certaines autres localités (Hérault), où elle a dû être confondue avec l'*A. Onopteris* Linné, considéré par Rouy comme étant aussi une sous-espèce de l'*A. Adiantum-nigrum* (Midi, Sud-Est, Corse).

Au point de vue phytogéographique, J. BRAUN-BLANQUET (1918) les considère comme appartenant à peu près exclusivement à une « Association végétale » spéciale aux pentes des rochers de serpentine.

Ceci nous amène à dire quelques mots de la « flore » de la serpentine. — Les territoires occupés par cette roche ont, en effet, attiré depuis longtemps l'attention des phytogéographes par leur *extrême stérilité*. — « Rien d'étonnant à cela, écrit L. VACCARI [163]. La serpentine est d'une décomposition très difficile..... Exposée à l'air elle s'endurcit au lieu de se décomposer, de sorte que les cailloux et les rochers de serpentine se maintiennent inaltérés pendant des siècles sans se couvrir de la moindre couche d'humus..... Parti du col de Lantane (Vallée d'Aoste).... je descendis au Lac Gelé..... J'étais encore en plein dans la zone de la serpentine. Rien de plus affreux, de plus désolé que cette partie du vallon ! On n'apercevait à perte de vue que d'immenses *clapeys* (*sic*) et de formidables bastions de rochers aux formes les plus fantastiques, où le moindre fil d'herbe semblait ne pas pouvoir venir ».

« Depuis des temps immémoriaux, écrit de son côté H. CHRIST [46], le célèbre historiographe de la flore Suisse, les pentes de serpentine situées près de Davos et à la Maloja, ne sont couvertes que de chétifs lichens.... Il n'y croit absolument aucune phanérogame, aussi le nom de Todte Alp, l'Alpe Morte, donné à Davos à l'un de ces versants, ne saurait être mieux choisi.

La teinte d'un vert noirâtre que présente le massif de la montagne et qui contraste vivement avec la couleur rougeâtre des lichens, a, en effet, quelque chose de lugubre qui rappelle le monde infernal. » (*sic*).

La flore de la serpentine est donc réellement très pauvre, surtout au point de vue phanérogamique ; ses affinités systématiques et écologiques demeurent encore assez obscures.

Sommes-nous mieux renseignés à l'égard de la flore des terrains dolomitiques ?

§ III. — Flore de la dolomie.

On a déjà beaucoup écrit sur les dolomies et les terrains dolomitiques. Ces territoires minéralogiques comptent, on le sait, parmi les plus accidentés « peu de roches sont en effet plus irrégulières, plus capricieuses que la dolomie » (Général JOURDY, 1914, p. 288).

Après DEODAT DOLOMIEU, récemment ramené en pleine lumière par l'éloquante Notice académique de A. LACROIX [90], les géographes, géologues, spéléologues ont rivalisé de hardiesse et de talent dans l'exploration et la description de ces sites étranges.

Tout près de nous, entre autres, le Causse Noir, avec ses escarpements vertigineux (gorges de la Jonte), avec ses « avens » insondables et ses grottes merveilleuses (Dargilan), avec ses amoncellements fantastiques de blocs chaotiques et de rochers ruiniformes (Montpellier-le-Vieux, etc.) nous donne un saisissant exemple de l'incomparable diversité des reliefs dolomitiques ou calcaréo-dolomitiques.

Au point de vue biologique et surtout botanique, l'étude des terrains dolomitiques semble avoir été assez négligée. Les dolomies, « peu hospitalières aux plantes », paraissent caractérisées par l'indigence relative de leur flore et de leur végétation ; mais la documentation actuelle manque d'amplitude et de profondeur.

Les premiers jalons posés dans cette voie, sont précisément relatifs à la flore des rochers dolomitiques de notre région, c'est-à-dire des départements du Gard et de l'Hérault, de la Lozère et de l'Aveyron ; dès 1854, en effet, J.-E. PLANCHON [131] posait, à leur sujet, le problème de « l'action de la magnésie sur la végétation spontanée » ; il revient à la charge en 1879 et signale, comme plantes exclusivement cantonnées sur la dolomie, l'*Armeria juncea*, l'*Arenaria tetraquetra* et l'*Arenaria hispida*.

Dans un travail tout récent, biologique et économique, consacré à sa petite patrie, les « Causses cévenols », notre ami A. BÉNÉZECH a réservé une place, trop modeste en vérité, à la

géographie botanique. Ses inventaires floristiques sont établis d'après les stations topographiques (plateaux, falaises, éboulis, champs et moissons, etc.) ; la végétation est plus ou moins correctement symbolisée par des Associations naturelles (associations du chêne vert, du chêne rouvre, du Pin sylvestre). Or, nous dit A. BÉNÉZECH, « on trouve sur les Causses, avec les plantes méridionales et montagnardes, des plantes plus ou moins liées à la présence de la dolomie qui couvre une partie notable des grands plateaux, et surtout du Causse Noir ». Les stations dolomitiques les plus spécialisées à cet égard paraissent être les *sables dolomitiques*, assez répandus sur les plateaux, par exemple à Montpellier-le-Vieux, et les *falaises dolomitiques*, aux parois abruptes, formant une sorte de rempart ruiniforme, de hauteur variable, en marge de tous les Causses.

Les relevés floristiques de BÉNÉZECH relatifs aux sables dolomitiques, ne mettent au premier plan que des espèces telles que *Silene conica*, *Statice echioides*, *Mibora minima*, *Phleum arenarium*, etc., c'est-à-dire des plantes que rien ne subordonne particulièrement à la dolomie-substance, car elles abondent également dans les sables siliceux et les dunes méditerranéennes ; ce sont donc, à proprement parler, des espèces *psammophiles*, dont la présence sur les Causses serait tout simplement en rapport avec les caractères purement physiques des arènes dolomitiques. Il doit en être autrement pour les falaises dolomitiques.

D'une manière générale, les parois rocheuses abruptes, les escarpements naturels constituent des *stations* fortement individualisées, entièrement soustraites à l'influence de l'homme et normalement occupées par une population végétale particulière, les plantes *rupestres*, plus ou moins exclusivement cantonnées dans ces stations.

La composition chimique de la roche aurait alors un rôle prépondérant dans la répartition et le groupement des espèces. Les falaises dolomitiques auraient ainsi, en propre, un certain nombre d'espèces mélangées avec quelques-uns des représentants classiques de la flore des falaises calcaires.

Parmi les espèces plus ou moins exclusivement « rupestres dolomitiques » de nos Causses, on peut citer, d'après BÉNÉZÉCH :

<i>Arenaria capitata.</i>	<i>Saponaria bellidifolia.</i>
<i>Arenaria lesurina.</i>	<i>Thymus dolomiticus.</i>
<i>Alsine lanuginosa</i> Coste.	<i>Armeria juncea</i> , etc., etc.

Cette population correspond évidemment à l'Association naturelle à *Potentilla caulescens* et *Saxifraga cebennensis*, liées, d'après J. BRAUN-BLANQUET (1915), aux falaises et escarpements calcaires des Cévennes et de la bordure des Causses.

Citons, enfin, la localisation exclusivement dolomitique d'une fougère des Alpes orientales et méridionales, *Asplenium Seelosii*, la dernière recrue, le « Benjamin de la flore ptéridologique européenne. » (ASCHERSON-GRAEBNER, I, p. 65.)

En résumé, dans la dolomie, la physionomie générale de la végétation est la même que dans le calcaire pur et les nuances floristiques paraissent, au premier abord, n'avoir qu'une importance secondaire. Les données actuelles de l'édaphisme physico-chimique ne nous permettent plus, cependant, de nous contenter d'une semblable approximation et nous conduisent à souligner l'opportunité urgente de nouvelles recherches sur la question.

On sait, en effet, que les terrains calcaires se comportent, en général, au point de vue écologique, comme un substratum alcalin, traversé par des solutions aqueuses relativement concentrées, douées d'une pression osmotique élevée. Ces caractères ne doivent certainement pas être développés à degré égal dans les terrains dolomitiques ; selon toute vraisemblance, la substitution partielle du magnésium au calcium doit réagir sur l'ionisation du terrain, tandis que, par suite de la faible solubilité du carbonate de magnésie, les propriétés spécifiques des sols calcaires doivent se trouver notablement atténuées. L'influence particulière de la composition chimique du substratum sur la plante s'exercerait ainsi d'une façon indirecte, par l'intermédiaire des propriétés physiques ou plutôt physico-chimiques du terrain.

On entrevoit dès lors les éléments d'explication écologique des faits récemment signalés dans notre région par J. FRIEDEL [64].

Aux environs de Saint-Hippolyte-du-Fort, par exemple, à Gourgas, se voient des calcaires plus ou moins dolomitisés, séparant la région siliceuse (cévenole) de la région calcaire (gariques). Certains végétaux, considérés quelquefois comme absolument caractéristiques des terrains siliceux, se rencontrent dans la dolomie. On rencontre même quelques pieds d'*Erica arborescens* (*sic*) près de Gourgas, en pleine dolomie (1).

Le même auteur signale encore la présence d'un châtaignier volumineux, isolé, dans l'Aveyron, au-dessus du vallon de Nant, dans une arête de calcaire jurassique plus ou moins dolomitisé.

S'il est vrai que le caractère calcifuge du châtaignier n'est pas à l'abri de toute contestation, il est non moins évident que la question des affinités écologiques de la flore dolomitique est loin d'être élucidée et réclame encore des recherches approfondies.

« Le zinc influe sur la distribution des espèces comme facteur « édaphique » à la façon du calcaire, de la silice ou du sel marin », écrivait JAVILLIER [80] dans son intéressante thèse de doctorat.

Sans avoir des visées aussi étendues, notre modeste contribution à l'étude du rôle phytogéographique du magnésium nous aurait pleinement satisfait si nous avions pu conclure qu'elle gagne en précision ce qu'elle perd en généralité.

(1) Des faits analogues avaient été signalés, dès 1854, par J.-E. PLANCHON, sur le monticule dolomitique de Fressac et sur la montagne de la Fage (entre Sumène et Saint-Hippolyte), c'est-à-dire à quelques kilomètres de part et d'autre de Gourgas.

CHAPITRE III

Le Magnésium dans les végétaux

Première Section

RÉSULTATS ANTÉRIEURS

§ I. — Méthodes analytique et synthétique.

Le rôle joué par les substances minérales dans la vie des plantes est capital. On sait que pour déceler leur présence et déterminer leur mode d'action, on a recours à la *méthode analytique* qui consiste à caractériser chimiquement les substances qui entrent dans une plante donnée, ayant vécu dans un milieu naturel ; et à la *méthode synthétique* qui révèle le degré d'utilité des différentes substances trouvées par la méthode analytique, en faisant croître la plante dans un milieu artificiel, variable et connu de l'expérimentateur.

Je n'insiste pas davantage sur ces deux méthodes, qui ont été exposées avec la plus grande clarté par Mlle ROBERT [139] dans l'Introduction de sa thèse.

§ II. — Le Magnésium dans les cendres végétales.

Le magnésium est un élément constant et indispensable pour tous les végétaux. Tel est, à l'égard de ce métal intéressant, le résultat essentiel et définitif des recherches inaugurées au début du dix-neuvième siècle par le célèbre mémoire de THÉODORE DE SAUSSURE (Rech. chimiques sur la vég., Paris an XII. 1804).

Nous jugeons inopportun de refaire, après tant d'autres, l'historique détaillé de cette vaste enquête scientifique, poursuivie sans interruption jusqu'à nos jours, et à laquelle ont collaboré ou collaborent encore les savants et les praticiens de tous les pays civilisés.

Nous retiendrons seulement quelques-uns des épisodes les plus saillants, directement en rapport avec le sujet qui nous occupe.

Parmi les premières recherches synthétiques, celles de SALM HORSTMAR [147] sont considérées comme des plus méritoires ; elles furent exécutées, comme on sait, à l'aide d'un substratum solide, charbon de sucre, sable quartzeux calciné, additionné de principes minéraux divers, aussi parfaitement purifiés que possible.

A la suite de ces expériences, SALM HORSTMAR crut pouvoir classer le magnésium parmi les éléments facultatifs, c'est-à-dire non indispensables à l'édification du corps des végétaux.

Résultat entièrement erroné dont la méthode de culture en solution aqueuse ne devait pas tarder à montrer l'inanité. Les nombreuses expériences réalisées simultanément entre 1860 et 1870 par SACHS [146], KNOP [88], NOBBE [125] etc., ont en effet prouvé l'absolue nécessité du magnésium pour le développement normal des plantes supérieures. Des recherches analogues, intéressant tous les groupes de cryptogames, ont permis de généraliser ce résultat et d'en étendre l'application à tout le règne végétal.

Particulièrement important à cet égard est le groupe des champignons pour lequel le caractère facultatif du calcium est bien connu.

PASTEUR a été un des premiers à constater l'importance du magnésium dans la vie des champignons, en indiquant « qu'une petite quantité de cendres minérales formées en grande partie d'acide phosphorique, de potasse et de *magnésie* exerce une influence favorable sur le développement des Mucédinées en présence du sucre, de l'acide tartrique et d'un élément azoté » (in RAULIN, Thèse, Paris).

RAULIN (1870), reprenant l'indication de son maître, démontre que cette influence est due principalement au concours simultané de l'acide phosphorique, de la potasse, de la magnésie et de l'acide sulfurique; car, dit-il, « si l'on supprime du milieu type un seul de ces oxydes, quel qu'il soit, on n'obtient plus à la place d'une abondante récolte que fournirait le milieu complet, qu'une *chétive végétation* ». En même temps, A. MAYER établit la nécessité du magnésium pour les levures. Plus près de nous, enfin, MOLISCH [119] et BENECKE [19] ont respectivement abouti à ce résultat concordant, que le magnésium est un élément nécessaire à tous les champignons soumis à l'expérience, et que, contrairement aux suggestions de SESTINI, le magnésium ne peut être suppléé ni en substance, ni en activité, par le calcium, le glucinium ou tout autre élément minéral.

Les documents analytiques concernant la présence et l'abondance *relative* du magnésium chez les végétaux sont innombrables.

Les cendres des **cryptogames** contiennent toujours du magnésium.

D'après BELOHOUBEK, les levures en renfermeraient 2,5 o/o, et le magnésium occuperait ainsi dans la cendre des champignons le troisième rang. Le pourcentage indiqué par LINTNER est encore plus élevé et dépasserait 3,6 o/o.

Les analyses des cendres d'algues sont très nombreuses; nous citerons seulement quelques chiffres relatifs à des algues marines :

	Mg o/o
<i>Ceramium rubrum</i>	1,14 (1)
<i>Enteromorpha compressa</i>	1,94
<i>Fucus vesiculosus</i>	4,29
<i>Laminaria digitata</i>	4,48
<i>Ascophyllum nodosum</i>	6,55
<i>Chondrus crispus</i>	6,81
<i>Fucus serratus</i>	6,99

(1) Pour avoir le résultat en Mg O, il suffit de multiplier les chiffres ci-dessus par 1,666.

Chez les **phanérogames**, la proportion de magnésium varie non seulement d'une plante à l'autre dans une même famille, mais encore dans les différents organes d'une même plante. Dans les *graines*, le magnésium est toujours abondant et presque toujours en proportion supérieure au calcium.

Ainsi :

	Mg o/o	Ca o/o
Châtaignier.....	4,44	2,66
Seigle.....	6,06	2,66
Avoine.....	6,06	5,18
Blé.....	6,9	2,45
Sarrasin.....	8,41	1,96
Betterave	9,66	15,9

Dans les *racines*, qui sont des organes de passage pour les aliments, le magnésium suit un sort inverse de celui de l'acide phosphorique ; sa proportion augmente pendant la croissance, tandis que celle de l'acide phosphorique diminue. Ex. : le magnésium dans les cendres des racines de l'œillette à différentes époques de sa végétation (selon ANDRÉ, *Chimie agricole*, 1914, p. 427).

	Mg o/o
13 juin	0,84
28 juin (boutons floraux).....	1,2
13 juillet (floraison).....	1,14
9 août (fruits)	1,44
23 août (maturité complète).....	1,5

Les organes souterrains, tels que les *tubercules*, les *bulbes*, renferment des quantités de magnésium assez variables. Ainsi les cendres des organes souterrains des plantes suivantes renferment :

	Mg o/o
Topinambour	1,74
Radis.....	2,10
Carotte....	2,16
Pomme de terre.....	2,94
Betterave à sucre.....	4,68

Dans les *tiges*, la proportion de magnésium augmente généralement avec l'âge.

La teneur en magnésium des *feuilles* est très variable, tantôt très élevée, tantôt au contraire relativement très faible, ainsi que le montrent les deux tableaux d'analyses suivants :

Feuilles pauvres		Feuilles riches	
	Mg o/o		Mg o/o
<i>Triticum repens</i>	0,03	<i>Acer campestre</i>	6,29
<i>Trifolium pratense</i>	0,42	<i>Prunus avium</i>	7,39
<i>Larix decidua</i>	0,468	<i>Betula alba</i>	9,21
<i>Thea chinensis</i>	0,48	<i>Scrophularia nodosa</i>	9,39
<i>Hordeum murinum</i>	0,6	<i>Ilex aquifolium</i>	12,34
<i>Medicago sativa</i>	0,6	<i>Stellaria media</i>	13,08
<i>Brassica rapa</i>	0,6	<i>Beta vulgaris</i>	15,54
<i>Cichorium Intybus</i>	0,66	<i>Solanum tuberosum</i>	17,08

§ III. — Principales combinaisons organiques du magnésium.

Le magnésium peut circuler dans le végétal soit à l'état de bicarbonate soluble, soit à l'état de sulfate.

Le fait de trouver cet élément à côté des éléments phosphorés dans les organes susceptibles d'accroissement à fait penser qu'il pourrait aussi exister à l'état de phosphates et en particulier de phosphates bimagnésiens facilement dissociables dans l'eau.

Déjà plus complexe est la *phytine*, assez répandue dans les végétaux ; c'est un éther hexaphosphorique de l'inosite combiné à la potasse et à la magnésie. On sait que sous l'action d'une diastase particulière, la phytase, ce dérivé magnésien est saponifié en donnant de l'inosite et de l'acide phosphorique combiné au potassium et au magnésium.

Le magnésium existe encore, à côté du phosphore, dans les substances protéiques les plus complexes : noyau de la cellule, plastes, etc.

Il est enfin une combinaison organique du magnésium qui se trouve en abondance dans toutes les plantes vertes et qui mérite

une mention spéciale : la *chlorophylle*. La bibliographie de la chlorophylle est extrêmement considérable ; nous retiendrons seulement ce qui se rapporte le plus directement à notre sujet.

On savait déjà depuis le XVIII^e siècle que les feuilles se décolorent à la longue dans l'alcool qui verdit plus ou moins et le nom de chlorophylle était proposé dès 1817 par PELLETIER et CAVENTOU. Toutefois l'investigation chimique proprement dite ne commence guère qu'avec BERZÉLIUS ; en 1838, il fait connaître les résultats de ses recherches sur l'action exercée par les alcalis ou par l'acide chlorhydrique concentré sur l'extrait alcoolique de feuilles vertes.

Des nombreux travaux exécutés dans la première moitié du XIX^e siècle, il n'y a guère à retenir pour l'instant que la suggestion de VERDEIL [1851], relative à la parenté de la chlorophylle avec l'hémoglobine, déduite de la soi-disant coexistence du fer dans les deux pigments.

Dans les décades suivantes, des progrès considérables sont réalisés au point de vue technique ; l'influence gravement perturbatrice des agents chimiques énergiques (alcalins ou acides) est définitivement reconnue.

A. GAUTIER et HOPPE-SEYLER, entre autres, s'efforcent simultanément, mais d'une manière indépendante, d'isoler la chlorophylle pure et de l'analyser sans recourir à ces réactifs ou du moins en les utilisant seulement sous forme de solutions très étendues. Rappelons simplement les résultats qui nous intéressent directement.

A. GAUTIER présente, en 1877, à la Société chimique de Paris, sous le nom de chlorophylle pure, une substance cristallisée dont il ne poursuit pas immédiatement l'étude.

HOPPE-SEYLER publie en septembre 1879 les résultats de ses analyses et signale en particulier l'existence du magnésium et du phosphore. La présence de ce dernier, qui lui paraît constante, le conduit à l'hypothèse de la nature lécithinique de la chlorophylle, précisant ainsi les rapprochements suggérés naguère par FRÉMY (1865) entre la chlorophylle et les corps gras. Dès lors A. GAUTIER [68], reprend la question, confirme

les résultats de HOPPE-SEYLER et souligne l'absence totale du fer dans la chlorophylle.

Enfin, parmi les dérivés de la chlorophylle, HOPPE-SEYLER a rencontré ultérieurement un corps intéressant, la *phylloporphyrine*, analogue à l'*hématoporphyrine*, qu'il avait précédemment retirée de l'hémine; il peut ainsi établir une certaine relation de composition moléculaire entre la chlorophylle et l'hémine, relation entrevue, nous l'avons déjà dit, mais mal étayée par VERDELL.

En aucun cas, d'ailleurs, les résultats obtenus ne permettent d'homologuer la chlorophylle des diverses plantes vertes, et le début du XX^e siècle nous trouve en présence de la notion de la diversité des chlorophylles (A. GAUTIER, 1892-1909) ou même de leur multiplicité (ETARD, 1906).

En 1906, R. WILLSTAETTER fait paraître, en collaboration avec un de ses élèves, une première Note sur l'analyse de la chlorophylle, point de départ d'une longue série de recherches couronnée en 1913 par la publication d'un volumineux ouvrage d'ensemble « *Untersuchungen über Chlorophyll* ».

La technique de WILLSTAETTER n'est en somme que celle de ses prédécesseurs, maniée, toutefois, avec une dextérité et un esprit de suite des plus remarquables. Son exposé méthodique coordonne en une heureuse adaptation les résultats analytiques considérables, mais un peu décousus, des meilleurs expérimentateurs contemporains, TSVETT, NENCKI et surtout SCHUNCK et MARCHLEWSKI. La dualité organique du principe vert, la convergence des dérivés ultimes, respectivement obtenus par l'action ménagée des alcalis ou des acides, les affinités spectroscopiques et moléculaires du pigment chlorophyllien végétal et de l'hémoglobine animale, le rôle fondamental du noyau pyrrolique dans l'organisation de ces deux substances..., etc..., et tant d'autres notions diverses, déjà acquises, mais éparses dans une bibliographie riche de plus d'une centaine de corps chlorophylliens, tout cela se retrouve dans l'exposé de WILLSTAETTER.

Mais sa véritable originalité réside dans l'exécution méthodique d'un plan de recherches orientées dans une direction appa-

remment négligée par ses prédécesseurs : *la détermination de la place occupée et du rôle rempli par le magnésium*, dans l'édifice moléculaire de la chlorophylle.

Et voilà pourquoi son œuvre analytique nous intéresse particulièrement et mérite de nous arrêter au moins quelques instants.

Les solutions de chlorophylle brute dans l'alcool, l'acétone, etc., préparées aux dépens des tissus verts, sont d'abord débarrassées des pigments accessoires, carotène et xanthophylle, par une série de manipulations longues et délicates, sans rapports directs avec notre sujet.

La solution de « chlorophylle pure » ainsi obtenue est alors attaquée soit par les acides, soit par les alcalis agissant à froid et en solution très étendue.

A) L'action des *acides*, par exemple, a un résultat immédiat très important : *le magnésium est totalement séparé* et remplacé d'emblée moléculairement par H^+ dans un premier dérivé qui prend le nom de *Phaeophytine*. La nature réelle de ce corps est donc sans intérêt immédiat pour nous ; rappelons seulement qu'on l'obtient facilement, en grande quantité, sans traces notables d'impuretés, par l'action ménagée de l'acide oxalique sur la solution de chlorophylle brute ; son étude a permis à WILLSTAETTER de découvrir le *phytol* $C^{20}H^{39}OH$, alcool spécial, monoatomique, de la chlorophylle, et de poser, d'autre part, les deux conclusions suivantes, dont la portée générale est digne d'attention :

1° La chlorophylle est identique à elle-même chez tous les végétaux ;

2° La chlorophylle pure se compose, en réalité, de deux principes similaires, mais non identiques :

la composante *a* : $[Mg\ Az^4\ C^{32}\ H^{30}\ O]\ CO^3\ CH^3\ CO^3\ C^{20}\ H^{39}$

la composante *b* : $[Mg\ Az^4\ C^{32}\ H^{38}\ O^2]\ CO^3\ CH^3\ CO^3\ C^{20}\ H^{39}$

B) L'action directe des *alcalis* sur la chlorophylle pure, corps neutre, se traduit par la formation de sels verts, solubles dans l'eau. On peut admettre qu'il s'est produit une saponification portant en particulier sur un « éther du phytol » avec formation de

corps acides, les *chlorophyllines* (1) conservant la couleur de la chlorophylle et le *magnésium* du complexe initial.

Ces acides verts sont très fragiles à l'égard des acides, mais leur remarquable stabilité en présence des alcalis a permis à WILLSTAETTER d'en poursuivre l'analyse.

L'action des alcalis à température de plus en plus élevée (jusque vers 200°) permet d'éliminer successivement tous les groupements carboxylés et d'arriver à une substance souche, sans oxygène, *mais conservant encore tout le magnésium* et tout l'azote du complexe originel : c'est l'*aetiophylline*.



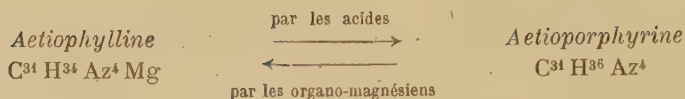
L'*aetiophylline* a été de la part de WILLSTAETTER l'objet de recherches approfondies, comme susceptible de fournir de précieux indices relativement à la structure moléculaire de la chlorophylle et tout spécialement des rapports du magnésium avec les autres éléments chimiques de cette substance. Toutes les «phyllines», y compris l'*aetiophylline*, possèdent en effet un atome de magnésium pour 4 d'azote.

Toutes perdent facilement leur magnésium sous l'action des acides et passent à l'état de corps à fonction mixte (acide et basique) nommés *porphyrines* en raison de leur incontestable affinité avec la phylloporphyrine de HOPPE-SEYLER.

Le retour inverse des porphyrines aux phyllines, ou plus généralement des dérivés non magnésiens aux magnésiens correspondants, est toujours possible (2), sinon commode, par exemple à l'aide des organo-magnésiens de GRIGNARD, conformément au schéma suivant :

(1) Cette dénomination est d'autant plus mal choisie qu'elle avait déjà été introduite en 1870 par TIMIRIAZEFF pour désigner la composante *présumée* verte de la chlorophylle et utilisée ensuite (1906) par TSVET, pour distinguer les 2 pigments de tonalité verte révélés par sa méthode spéciale d'analyse par adsorption. [V. TSVET, in *Rev. gén. Sciences*, 1912, p. 141].

(2) *Remarque* : Le magnésium peut être facilement déplacé et remplacé par d'autres métaux : Zn, Cu, Fe.... qui forment avec certains

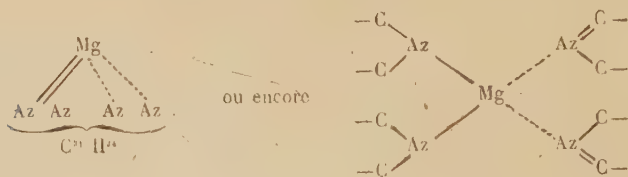


Dans le système de WILLSTAETTER, l'aetioporphyrine $\text{C}^{34} \text{H}^{36} \text{Az}^4$, qui est la plus simple des « porphyrines » joue, à l'égard de l'hématoporphyrine, le rôle attribué naguère à la phylloporphyrine de HOPPE-SEYLER, par NENCKI (1896), confirmé ultérieurement par MARCHLEWSKI (1901).

D'autre part, l'analyse des « phyllines » montre que le magnésium s'y trouve engagé en combinaison complexe et non à l'état d'ion Mg dissociable électrolytiquement.

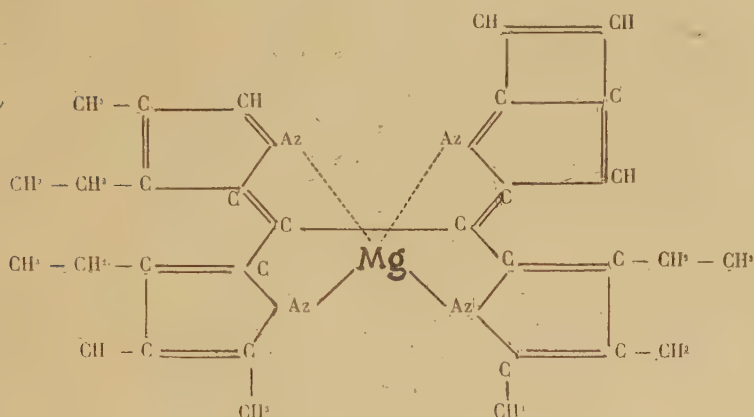
Pour remonter alors de l'aetioporphyrine à l'aetiophylline, c'est-à-dire pour déterminer la situation du magnésium dans le noyau chlorophyllien, WILLSTAETTER emprunte ses analogies aux vues classiques de A. WERNER, sur les combinaisons métalliques complexes et aux résultats de LEY et TSCHUGAEFF sur les dérivés métalliques des imides acides, du biuret; etc.

A son avis l'oxygène atomique, en particulier celui des groupements carboxylés de la molécule n'a aucune part à la formation du complexe métallique dans lequel interviennent seulement des groupements azotés, pyrroliques, susceptibles de se lier au magnésium par valences principales ou accessoires; on peut admettre en effet que les deux valences unies à l'azote de deux noyaux pyrroliques n'épuisent pas l'affinité du magnésium, ce dernier s'unit encore, par valences partielles, aux deux autres azotes pyrroliques en un complexe tel que :



dérivés chlorophylliens des systèmes complexes de grande solidité, remarquablement résistants vis-à-vis des acides forts.

et pour la formule complète de l'aetiophylline :



Voilà où nous en sommes. Sans doute le problème n'est pas entièrement résolu et WILLSTAETTER le méconnaît moins que quiconque : « Il y a encore beaucoup à faire, dit-il en terminant ; la constitution réelle de la chlorophylle pure, les relations réciproques des composantes *a* et *b*, les transformations progressives des chlorophyllines, les particularités de l'édifice moléculaire dans l'aetioporphyrine, etc., réclament encore de nombreuses recherches ; ce sera l'œuvre de l'avenir ».

La chlorophylle pure (*a* + *b*) est une substance complexe, neutre, se comportant à l'égard des alcalis comme un composé éthéré du Phytol ; elle contient 2,7 o/o de Mg et donne une cendre pure de magnésie, sans fer ni phosphore. L'absence totale de phosphore définitivement établie, achève de ruiner la conception de la chlorophylle-lécithine de HOPPE-SEYLER et de STOKLASA. Quant à la présence constante du magnésium, elle devait d'autant plus impressionner WILLSTAETTER qu'elle surgissait au milieu de cette puissante floraison synthétique issue de l'œuvre mémorable de P. SABATIER, de GABRIEL BERTRAND et de GRIGNARD.

« Les plantes et les animaux, écrit WILLSTAETTER à la fin de sa première note, en 1906, vivent par les moyens d'actions catalyti-

ques des métaux qu'elles contiennent sous la forme de composés organiques complexes. Ceux-ci diffèrent chimiquement par la nature et la fonction du métal. La vie des plantes à chlorophylle est principalement synthétisante. Si la biologie a été incapable de donner une explication, la preuve de la présence du magnésium dans la chlorophylle de toutes les classes de plantes permet de tirer la conclusion que *l'assimilation de CO_2 est une réaction du métal basique Mg*, lequel, comme on sait, fait preuve d'un grand pouvoir de combinaison dans les molécules organiques complexes. *L'absorption de CO_2 se fait probablement d'après un processus similaire à la synthèse de Grignard...*

Ici quelques lignes relatives au rôle du fer et d'autres métaux comme véhicule éventuel de l'oxygène respiratoire chez les animaux, et WILLSTAETTER conclut ainsi :

... « On voit ainsi qu'il y a essentiellement deux sortes de vies qui se développent suivant deux lignes d'évolution parallèles: Vie synthétisante avec Mg, vie désintégrant avec Fe ; c'est-à-dire-vie réductrice et vie oxydante. »

Nous verrons plus loin ce qui est advenu de cette grandiose suggestion.

Rappelons seulement ici que la théorie de WILLSTAETTER paraît confirmée par diverses observations récentes de MAMELI, G. ANDRÉ, etc. MAMELI [110] a montré qu'il existe un rapport quantitatif étroit entre la chlorophylle et le magnésium accessible, en ce sens que la quantité de chlorophylle qui se forme dépend de la quantité de magnésium fourni à la plante ; le pourcentage du magnésium est d'ailleurs toujours beaucoup plus élevé dans les parties vertes que dans les parties blanches correspondantes (feuilles panachées) d'un même individu.

G. ANDRÉ [7] compare, de son côté, le pourcentage du magnésium d'un même organe assimilateur (feuille verte) à diverses dates successives pendant une même période annuelle de végétation, dans la pensée que le poids du magnésium doit être d'autant plus élevé que le phénomène assimilateur aura acquis une plus grande intensité dans l'organe soumis à l'expérience ;

nous ne sommes pas entièrement convaincu de la rigueur de ce raisonnement.

§ IV. — **Sécrétions, Excrétions, etc...**

On sait depuis longtemps que le phosphore et le magnésium s'accumulent dans les graines pendant la maturation de ces organes, mais que la proportion relative du magnésium est plus élevée dans les graines oléagineuses que dans les autres. Il y aurait probablement formation de sels magnésiens des phytovittellines, c'est-à-dire des substances protéiques phosphorées de de l'aleurone. PFEFFER a d'ailleurs montré que les globoïdes des grains d'aleurone contiennent une combinaison organique de Ph, Ca, Mg; il s'agit évidemment d'une réserve figurée de nature mixte, organique et surtout minérale; ces combinaisons ont été l'objet de recherches approfondies de POSTERNAK [133], qui n'a pas encore abouti à des résultats définitifs.

Tout autre serait le sort du magnésium dans les curieuses concrétions minérales excrétées par diverses plantes xérophiles, *Reaumuria*, *Frankenia*, etc., dont les glandes foliaires éliminent un mélange salin hygroscopique composé principalement, d'après VOLKENS, de chlorures de Mg et de Na. Le rôle écologique d'organes d'absorption aqueuse, qui leur est attribué par VOLKENS, demeure, pour le moment, assez problématique.

Le pourcentage de Mg atteint une valeur exceptionnelle dans certaines algues marines incrustantes, *Lithothamnion*, *Melobesia*, etc... Les espèces de *Lithothamnion*, en particulier, accumulent une telle quantité de Mg dans leurs pétrifications, que l'on peut avec HÖGBOM, les considérer comme de véritables édificateurs de dolomie.

HÖGBOM [76], a rencontré dans un *Lithothamnion* des Bermudes, jusqu'à 15 % de CO_3Mg . Cette observation nous amène à dire quelques mots de l'intéressante question de la lithogénèse dolomitique dans ses rapports avec l'activité des êtres vivants.

§ V. — **Lithogénèse dolomitique.**

Sous sa forme la plus générale, le problème de l'origine des dolomies est d'ordre purement géologique ; mais la participation nécessaire, sinon directe, des organismes à la production de l'élément minéral le plus caractéristique, le CO^3Mg , devient de plus en plus évidente, à la lumière des remarquables mémoires consacrés à ce sujet par le Général JOURDY [84-86].

Déjà, les résultats des sondages et analyses effectués par SOLLAS [154], dans l'atoll de Funafuti (Océan Pacifique), avaient donné un sérieux appui à l'opinion exprimée par RICHTOFEN, MOJSISOVICS et d'autres éminents géologues, à savoir que les célèbres dolomies triasiques du Tyrol, naguère étudiées par DOLOMIEU, représentent d'anciens atolls. On a d'ailleurs bien des fois constaté la présence de dolomies côte à côte avec d'énormes blocs madréporaires non stratifiés, à travers toute la série géologique.

« Cette remarquable concordance..... commence dès. le Gothlandien de Scandinavie, qui montre des stations coralligènes analogues à celles du « pays des dolomies » toujours accompagnées de *bancs dolomitiques*.

« Le fameux calcaire rouge de Givet riche en coraux, également en *Stromatactis*, qui sont peut-être des algues calcaires, doit sans doute sa coloration, comme celle de l'atoll de Funafuti, à ces algues, qui secrètent aussi bien des produits de couleur foncée que du carbonate de Mg. Le massif lenticulaire du Trias moyen de St-Cassian est un véritable récif avec indentations répétées. Les polypiers y sont abondants et la *dolomie* également.

« *Coraux, Algues corallicoles, dolomies* apparaissent dans ce riche gisement du Trias moyen comme aussi inséparables que la soude l'est du varech.....

« Le fait de la coexistence de la dolomie et des bancs de coraux est donc réellement frappant ; d'autre part, la présence des algues calcaires est non moins constante dans ces récifs de tous les niveaux géologiques. Or, puisque entre les algues et la dolo-

mie il paraît exister un rapport chimique de cause à effet, on est conduit à penser que la dolomie des récifs coralligènes de la plupart des niveaux stratigraphiques doit son origine aux Algues calcaires plus ou moins parasites des Polypiers ».

Nous savons d'autre part, grâce aux impressionnantes descriptions de Ch. GRAVIER [72] et de M^{me} LEMOINE [95], qu'il existe dans tous les récifs coralligènes une sorte de rivalité permanente, une lutte de croissance, entre les Polypiers constructeurs et les Algues calcaires, Mélobésies et Lithothamnions, dont les croûtes calcaréo-magnésiennes tendent à s'étaler sans cesse comme un tapis envahissant, résistant et coloré, à la surface des ramifications coloniales du Polype.

Il résulte aussi des analyses de M^{me} LEMOINE que chez les Mélobésies la proportion relative des deux carbonates varie de 77 à 83 o/o pour le CO_3Ca et de 0,5 à 16 o/o pour le CO_3Mg .

Malgré son incontestable intérêt, cette documentation purement biologique demeure cependant insuffisante pour expliquer l'augmentation considérable du pourcentage du CO_3Mg dans la profondeur des récifs actuels, pourcentage qui passe de 1 o/o vers la surface à 40 o/o, au delà de 200 mètres de profondeur dans les sondages de l'atoll de Funafuti.

Elle ne nous permet pas davantage de justifier directement l'existence de dolomies authentiques, loin de toute formation récifale reconnaissable, à différents niveaux géologiques et en diverses localités (du Bassin de Paris, par exemple). Le Général JOURDY ne s'est pas dissimulé l'importance de ces difficultés. Nous n'entrerons pas dans le détail des hypothèses physico-chimiques ou tectoniques élaborées par le savant pétrographe pour résoudre ces divers problèmes et pour élucider, en particulier, le mécanisme moléculaire de la pénétration du CO_3Mg dans le CO_3Ca , c'est-à-dire, en somme, la véritable transformation du calcaire en dolomie (1).

(1) Voir là dessus : ANINAT M. *Étude de quelques Dolomies Jurassiques et Dévoniennes de l'Hérault*. Montpellier, 1919.

Il nous suffira de mentionner que le Général Jourdy envisage aujourd'hui la nécessité d'élargir sa conception primitive du rôle fondamental des Algues incrustantes, Corallinées (*Melobesia*, *Lithothamnion*) ou Siphonées (*Halymeda*), comme cause initiale de la formation de la dolomie. D'autres organismes marins, tels que les Crinoïdes (pendant les époques anciennes), seraient également susceptibles de transformer en $\text{CO}^3 \text{Mg}$ les sulfates et chlorures de Mg existant dans l'eau de mer, contribuant ainsi à la production de la matière première nécessaire à la dolomitisation. Rappelons enfin que GIGNOUX [70] a récemment appelé l'attention, à ce point de vue, sur le remarquable rhizopode *Trichosphaerium Sieboldii*, étudié par SCHAUDINN, dans un mémoire classique. Les bâtonnets solides rayonnants, caractéristiques de cet organisme marin, très répandu dans l'Atlantique tempéré et dans la Méditerranée, seraient formés, exclusivement peut-être, par du carbonate de magnésium.

Deuxième Section

RECHERCHES PERSONNELLES

§ I. — Technique analytique

Les moyens de dosage du magnésium, indiqués par les différents ouvrages, ne précisent pas suffisamment les détails opératoires, et les auteurs qui se sont occupés de cette question ne considèrent, en général, que des points particuliers. Il suffit, pour s'en convaincre, de lire les publications de ces dernières années de VON HEIDE [75], MURMANN [121], et plus récemment encore celles de A. ASTRUC [10]. Etant, d'autre part, obligé de faire des dosages de Ca pour l'étude du facteur de LOEW

$$\frac{\text{Ca O}}{\text{Mg O}}$$

j'ai cru utile de reprendre entièrement la question du

dosage du Ca et du Mg, soit isolés, soit mélangés, soit renfermés dans des milieux salins complexes.

Je diviserai cette étude chimique en trois parties :

- I° a) *Degré de précision des différentes méthodes de dosage du calcium.*
- b) *Degré de précision des différentes méthodes de dosage du magnésium.*
- II° *Dosage du calcium en présence du magnésium.*
- III° *Dosage du calcium et du magnésium dans des milieux salins complexes.*

I° — a) DEGRÉ DE PRÉCISION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOSAGE
DU CALCIUM

A) Méthodes Pondérales

Tous les dosages qui vont suivre ont été effectués sur un carbonate de calcium chimiquement pur, que j'ai préparé en partant d'un chlorure de calcium et d'un carbonate d'ammonium purs recristallisés. Le carbonate de calcium lavé a été séché d'abord dans le vide, puis à l'étuve réglée à 50°, jusqu'à poids constant.

0 gr. 100 de ce carbonate chauffés pendant 15 minutes au rouge vif dans un moufle a perdu 0 gr. 044 de son poids. Reporté pendant dix minutes à la même température, il n'a subi aucune perte supplémentaire.

1°) — *Dosage à l'état de SO^4Ca*

0 gr. 100 de CO^3Ca mis dans un verre de Bohême, sont additionnés de 15° d'eau, puis dissous par la quantité strictement nécessaire de la dissolution de HCl commercial. On ajoute 30° d'alcool à 90°, c'est-à-dire deux fois le volume de la dissolution du sel de calcium. On mélange par agitation et on fait tomber

goutte à goutte 1^{re} de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ à 1/2. On laisse déposer 6 heures. Le précipité est alors lavé avec de l'alcool contenant 1/3 d'eau et séché à 100-110°. On incinère le filtre séparément et traite les cendres obtenues par quelques gouttes de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ que l'on fait ensuite évaporer complètement. On ajoute le précipité et on calcine au rouge pendant cinq minutes.— On pèse.

J'ai ainsi trouvé comme moyenne de nombreux dosages, 0 gr. 137 de $\text{SO}^4 \text{Ca}$. Théoriquement 0 gr. 100 de $\text{CO}^2 \text{Ca}$ correspondent à 0 gr. 137 de $\text{SO}^4 \text{Ca}$. La méthode est donc d'une absolue précision. Mais on ne saurait trop insister sur les indications que j'ai soulignées ci-dessus : le degré alcoolique de l'alcool employé, la quantité d'acide sulfurique, la durée de la précipitation, la température et la durée de la calcination du précipité méritent d'être rigoureusement observés. Du reste on va s'en rendre compte.

Étudions tout d'abord l'influence du *degré alcoolique*. On sait que $\text{SO}^4 \text{Ca}$ est assez soluble dans l'eau d'où l'emploi d'alcool pour obtenir une précipitation complète. Quelques auteurs, H. ROSE, R. D. SILVA indiquent seulement d'employer l'alcool sans autre précision ; il en est cependant qui fixent un degré alcoolique : 93° pour BARRAL, 90° pour FRÉSÉNIUS. Toutes les autres conditions d'expérience étant identiques et faisant seulement varier le degré alcoolique, j'ai obtenu les résultats qui suivent.

	Trouvé	Théorie
Avec alcool à 95°	0,137 $\text{SO}^4 \text{Ca}$	0,137 $\text{SO}^4 \text{Ca}$
— 90°	0,137 —	—
— 80°	0,137 —	—
— 70°	0,134 —	—
— 60°	0,129 —	—

Donc en utilisant les proportions que j'ai indiquées, l'alcool à 80° suffirait pour obtenir un excellent résultat. J'ai pourtant désigné dans l'énoncé du dosage l'alcool à 90° : c'est celui que l'on trouve le plus couramment dans les laboratoires.

La *proportion de $SO^4 H^2$* doit être également assez précisée car un trop grand excès apporterait une légère modification au résultat. C'est ainsi qu'en effectuant le dosage avec :

1 ^{co} de $SO^4 H^2$ (1)	on obtient..	0 ^{gr} ,137	$SO^4 Ca$
2 ^{co}	—	0 ^{gr} ,136	—
5 ^{co}	—	0 ^{gr} ,136	—
10 ^{co}	—	0 ^{gr} ,135	—

Comme on voit, une proportion dix fois plus grande de $SO^4 H^2$ n'apporte qu'une très faible diminution de précipité, mais suffisante pour que l'on en tienne compte.

Même la *durée de la précipitation* (2) a son importance ; pourtant certains auteurs se contentent d'écrire « abandonner au repos pendant *quelques heures* » FRÉSÉNIUS, R. D. SILVA indiquent 12 heures. — Voici mes résultats :

Au bout de	1 heure de repos	on obtient...	0 ^{gr} ,134	$SO^4 Ca$
—	2	—	0 ^{gr} ,135	—
—	4	—	0 ^{gr} ,136	—
—	6	—	0 ^{gr} ,137	—
—	12	—	0 ^{gr} ,137	—
—	24	—	0 ^{gr} ,137	—

Il semble donc que *six heures* suffisent pour obtenir dans les conditions énoncées, une précipitation complète du calcium à l'état de $SO^4 Ca$.

Enfin la *température et la durée de la calcination* du précipité sont à préciser. C'est ainsi que :

0 ^{gr} ,137 de $SO^4 Ca$	au moufle porté au rouge sombre	pendant	5'	laissent	0 ^{gr} ,137
—	—	rouge	—	10'	— 0 ^{gr} ,137
—	—	rouge vif	—	3'	— 0 ^{gr} ,137
—	—	rouge blanc	—	7'	— 0 ^{gr} ,130

(1) $SO^4 H^2$ était dilué au préalable à 1/2 en volume.

(2) La précipitation se faisait à la température du laboratoire, 15° en moyenne.

Ces résultats confirment bien d'ailleurs ce qu'avaient dit à ce sujet MITSCHERLICH et BOUSSINGAULT.

Le premier écrit que « SO^4Ca fond au rouge blanc et éprouve une perte de poids sensible par suite d'un dégagement d'acide sulfurique »; le deuxième annonce que « tout l'acide part quand on maintient longtemps le sel au rouge blanc ». FRÉSÉNIUS indique que SO^4Ca est inaltérable au rouge sombre; on peut ajouter même au rouge vif, à la condition de ne pas dépasser trois minutes de chauffe. R. D. SILVA a donc eu tort d'écrire que SO^4Ca est indécomposable par la chaleur. Il semble qu'en adoptant le rouge pendant cinq minutes comme température et durée de la calcination du précipité on pourra éviter une erreur possible.

2° *Dosage à l'état de CO^3Ca .* — Je ne m'occuperai de cette méthode de dosage du calcium que pour montrer le peu de sûreté de ses résultats.

0 gr. 100 de CO^3Ca additionnés de 20^{cc} d'eau distillée sont dissous dans la quantité strictement nécessaire de HCl. On ajoute 10^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} de $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2$ à 1/10. On laisse déposer 12 heures à une température de 30° environ. Le précipité est lavé avec de l'eau ammoniacale, séché et calciné à basse température, en ayant soin de brûler le filtre séparément et de carbonater ses cendres. Dans ce dosage, le point délicat réside dans la calcination du précipité; les quelques chiffres qui vont suivre le démontrent surabondamment.

Chauffant le précipité de CO^3Ca , recueilli sur un Bunsen réglé pour ne pas dépasser le rouge sombre, j'ai obtenu avec trois précipités préparés identiquement :

I = 0 ^{gr} ,090 CO^3Ca	
II = 0 ^{gr} ,086 —	Théorie : 0 ^{gr} ,100
III = 0 ^{gr} ,085 —	

Une deuxième série d'expériences avec des précipités toujours obtenus identiquement, mais chauffés à moufle ouvert sans dépasser le rouge sombre, a donné comme moyenne :

0 gr. 089 CO^3Ca

Enfin, opérant sur une nouvelle série de précipités de CO^3Ca , avec un Bunsen à faible flamme, tenu à la main pour le promener sous la capsule, j'ai obtenu les résultats suivants, en ne chauffant que pendant *une minute* au rouge *très sombre* :

I =	0 ^{gr} ,096	CO^3Ca	
II =	0 ^{gr} ,097	—	Théorie : 0 ^{gr} ,100
III =	0 ^{gr} ,096	—	

Tous ces résultats sont d'ailleurs confirmés par l'expérience suivante : Prélevant 0 gr. 100 du carbonate de calcium chimiquement pur préparé par moi-même pour l'étude de ces dosages et les portant à des températures différentes on a :

Moyen de chauffage	Durée	Température	Perte
Bunsen à la main	1 minute	sans apparition de rouge	0 ^{gr} .
—	—	rouge très sombre	0 ^{gr} ,002
—	—	rouge	0 ^{gr} ,003
Moufle	—	rouge vif	0 ^{gr} ,005
Chalumeau	—	rouge très vif	0 ^{gr} ,037
—	5 —	rouge blanc	0 ^{gr} ,044

Ce moyen de dosage ne paraît pas être ni d'un emploi facile, ni d'une sûreté suffisante pour l'obtention de bons résultats.

3° *Dosage à l'état de CaO .* — Ce dosage n'est, en somme, qu'une heureuse modification de la méthode précédente. On précipite le calcium à l'état de CO^3Ca et on calcine très fortement le précipité : cinq minutes de calcination au rouge blanc sont suffisantes pour transformer tout le CO^3Ca en CaO . Les résultats sont toujours excellents.

4° *Dosage à l'état d'oxalate de calcium et pesé en CO^3Ca .* — On sait que ce dosage peut s'effectuer de deux façons :

a) *En milieu ammoniacal.*

0 gr. 100 de CO^3Ca pur, additionnés de 30^{cc} d'eau distillée sont dissous par HCl en quantité suffisante. On chauffe jusqu'à légère ébullition et on ajoute 5^{cc} de solution à 1/10 d'acide oxalique.

Puis, sans interrompre l'ébullition, on laisse tomber goutte à goutte de l'ammoniaque en léger excès (XX gouttes suffisent pour ces proportions); l'ébullition est maintenue jusqu'à cessation d'odeur d'ammoniaque. On laisse déposer et on filtre chaud. Le précipité recueilli est lavé à l'eau chaude (*deux à trois lavages sont suffisants pour débarrasser l'oxalate de calcium de toute impureté*). On sèche et on incinère le filtre séparé de son contenu, on recarbonate les cendres et on ajoute le précipité d'oxalate de calcium que l'on calcine à douce chaleur pour transformer en carbonate. Pour cela, on se sert d'un Bunsen à faible flamme et, le tenant à la main, on le promène sous la capsule jusqu'à l'apparition du *rouge très sombre*. On maintient cette température de *cinq à sept minutes*. Tout l'oxalate est transformé en carbonate.

Les résultats fournis par ce procédé sont absolument exacts, contrairement à ce qu'en pensent certains auteurs. D'ailleurs BLANCHETIÈRE avait déjà trouvé qu'à basse température l'oxalate de calcium se transformait intégralement en carbonate et, bien avant lui, FRÉSÉNIUS indiquait l'excellence des résultats fournis par ce procédé de calcination.

Voici mes chiffres :

		Trouvé
I	Parti de 0 ^{gr} ,100 de CO ³ Ca	0 ^{gr} ,100 CO ³ Ca
II	—	0 ^{gr} ,100 —
III	—	0 ^{gr} ,100 —

Cette méthode ne me paraît pas exiger pour son exécution, la transformation en carbonate exceptée, une minutie opératoire, ou, plus exactement, une observation stricte des proportions des matériaux utilisés, comme dans le dosage à l'état de SO⁴ Ca.

Il semble qu'un assez grand excès d'acide oxalique, à la condition de le neutraliser ensuite par l'ammoniaque, n'apporte aucune influence. Si la neutralisation de l'acide oxalique par l'ammoniaque est incomplète, les résultats sont erronés. — Ainsi en opérant avec :

							Trouvé en CO^3Ca
0^{re}	0,98 de CO^3Ca	et 10^{re} ac. oxalique	à 1/20	+ 50^{re} H^2O dist.	+ XX gtes	Az H^3	— $0^{\text{re}},098$
—	—	+ 30^{re}	—	+ 30^{re}	—	+	— $0^{\text{re}},097$
—	—	+ 50^{re}	—	+ 10^{re}	—	+	— $0^{\text{re}},089$

La proportion d'ammoniaque ne paraît pas avoir d'influence très nette. Avec une même solution de CaCl^2 dont 10^{re} donnent 0 gr. 099 de CO^3Ca , j'ai pu établir les chiffres suivants :

							Trouvé
1°	10^{re} de sol. CaCl^2	traités comme indiqué ci-dessus	+	XX gtes	Az H^3	—	$0^{\text{re}},400 \text{ CO}^3\text{Ca}$
2°	—	—	—	+ XXX gtes	—	—	$0^{\text{re}},099$ —
3°	—	—	—	+ XL gtes	—	—	$0^{\text{re}},099$ —
4°	—	—	—	+ L gtes	—	—	$0^{\text{re}},400$ —
5°	—	—	—	+ LX gtes	—	—	$0^{\text{re}},400$ —
6°	—	—	—	+ LXXX gtes	—	—	$0^{\text{re}},400$ —
7°	—	—	—	+ C gtes	—	—	$0^{\text{re}},099$ —

La transformation de l'oxalate de calcium en carbonate est le temps délicat du dosage. On arrive à surmonter aisément cette petite difficulté en opérant comme l'a indiqué FRÉSÉNIUS. D'ailleurs, si on craignait d'avoir dépassé le rouge très sombre, il suffirait de recarbonater les cendres avec une petite quantité de carbonate d'ammonium.

On ne peut pas manquer de comparer le résultat obtenu avec cette méthode et celui du procédé de précipitation à l'état de CO^3Ca et pesé après légère calcination. Dans les deux moyens de dosage on a un précipité à chauffer au rouge très sombre ; dans le cas actuel, la prolongation du chauffage n'altère pas le carbonate de calcium obtenu, tandis que dans le précédent, il suffit de maintenir pendant une minute le rouge très sombre pour que le carbonate de calcium précipité perde déjà 0 gr. 002 de son poids. Aussi ai-je appliqué au même sel de calcium les deux sortes de dosage en calcinant les précipités de la même façon, à la même température et pendant le même temps.

Mais, pourrait-on objecter, s'il existe une petite différence dans les résultats, elle peut ne pas provenir de la calcination, mais

plutôt de la non complète précipitation du carbonate de calcium lorsqu'on traite le sel de calcium dissous par le carbonate d'ammoniaque. C'est pour éviter cette critique que j'ai transformé ensuite mes carbonates en CaO . Voici d'ailleurs mes résultats :

		Parti de	Trouvé	
			en $\text{CO}^3 \text{Ca}$	en Ca O
MÉTHODE	à l'oxalate	I 0 ^{gr} ,100 $\text{CO}^3 \text{Ca}$	0 ^{gr} ,100	0 ^{gr} ,056
		II 0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,100	0 ^{gr} ,056
MÉTHODE	au carbonate	III 0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,097	0 ^{gr} ,055
		IV 0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,097	0 ^{gr} ,056

La différence provient donc de l'action de la chaleur sur le carbonate de calcium. Le carbonate, issu de l'oxalate calciné, serait-il plus stable que celui obtenu par précipitation ? Ces résultats paraissent le prouver.

b) *En milieu acétique*

Le degré de précision de cette méthode a été récemment examiné par BLANCHETIÈRE [34] ; mes résultats à ce sujet ne font que confirmer ceux obtenus par cet auteur.

On opère en milieu acétique, on précipite le calcium par une solution au vingtième d'oxalate d'ammoniaque, et on termine comme pour le dosage en milieu ammoniacal.

Voici mes chiffres :

	Mise en expérience	Trouvé
I	0 ^{gr} ,100 en $\text{CO}^3 \text{Ca}$	0 ^{gr} ,100 en $\text{CO}^3 \text{Ca}$
II	0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,100 —
III	0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,100 —

5° *Dosage à l'état d'oxalate et pesée en Ca O.* — Opérer la précipitation comme précédemment, mais calciner l'oxalate de

calcium pendant dix minutes au rouge blanc. Les résultats sont excellents.

Parti de	Trouvé	Théorie
0 ^{gr} ,105 CO ³ Ca	0 ^{gr} ,059 CaO	0 ^{gr} ,0583 CaO
0 ^{gr} ,098 —	0 ^{gr} ,054 —	0 ^{gr} ,0548 —
0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,056 —	0 ^{gr} ,056 —
0 ^{gr} ,100 —	0 ^{gr} ,056 —	0 ^{gr} ,056 —

B) Méthodes volumétriques

Mlle ROBERT a examiné dans sa thèse le degré de précision du dosage volumétrique du calcium ; celui-ci était effectué en dissolvant l'oxalate de calcium par SO⁴ H² dilué à chaud et titrant ensuite avec une solution de MnO⁴K.

J'ai pu me rendre compte que cette méthode donnait des résultats très satisfaisants et qu'avec une solution à 0 gr. 158 de MnO⁴K pour 1.000 on pouvait aisément apprécier le 1/20 de milligramme de Ca.

	Ca mis en expérience	Ca trouvé
I	1 mmgr.	0 mmgr. 97
II	1 —	0 — 97
III	1 —	1 —

I. b). — DEGRÉ DE PRÉCISION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOSAGE DU MAGNÉSIUM

A) Méthodes Pondérales

Si, pour le dosage du calcium, j'ai été amené à formuler certaines critiques sur le degré de précision des différents moyens de dosage, lorsque ceux-ci sont effectués avec une insuffisante minutie, on verra que, pour le dosage du magnésium, du moins

pour celui qui précipite ce métal à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, une certaine élasticité est permise au chimiste quant à la proportion des matériaux employés.

On sait que l'on peut doser pondéralement le magnésium :

- 1° à l'état de MgO
- 2° — SO^4Mg
- 3° — PO^4AzH^4Mg et pesé en $P^3O^7Mg^2$

Je vais très rapidement passer en revue les deux premières méthodes : elles ne sont que d'un médiocre intérêt pour mon travail de biochimie végétale ; elles ne peuvent être utilisées que dans un petit nombre de cas.

1° Dosage à l'état de MgO

Ce dosage présente l'inconvénient, sans compter celui d'être inutilisable lorsque Mg est en présence d'alcalis, d'exiger une pesée très rapide. MgO reprend très facilement l'humidité et CO^2 de l'air.

Ainsi 1 gr. MgO abandonné à l'air libre dans le laboratoire (T. 13 à 15° — temps sec) a pris pendant :

1 minute	0 ^{gr} ,003	d'augmentation de poids
2 —	0 ^{gr} ,010	—
4 —	0 ^{gr} ,018	—
6 —	0 ^{gr} ,020	—
8 —	0 ^{gr} ,025	—
10 —	0 ^{gr} ,030	—

On peut obvier partiellement à cet inconvénient en opérant avec un creuset à couvercle et effectuant rapidement la pesée.

2° Dosage à l'état de SO^4Mg

Dans cette méthode, il y a deux points importants dont on doit tenir compte :

- 1° La prise de l'humidité de l'air ;
- 2° La perte en SO^4H^2 par la chaleur.

Les chiffres suivants donnent une idée suffisante de leur importance.

ACTION DE L'HUMIDITÉ. — 0 gr. 5125 de SO^4Mg anhydre abandonnés à l'air libre dans le laboratoire (temps sec — température $13-15^\circ$) en capsule non couverte ont pris en :

1 minute	0 ^{gr} ,001	d'augmentation de poids
2 —	0 ^{gr} ,002	—
3 —	0 ^{gr} ,003	—
6 —	0 ^{gr} ,005	—
10 —	0 ^{gr} ,006	—

Les pesées étaient très difficiles à faire, car, même dans la cage de la balance, le sel prenait de l'humidité d'une façon continue, ainsi que le constate FRÉSÉNIUS.

ACTION DE LA CHALEUR. — Tout comme pour SO^4Ca , une température trop élevée décompose SO^4Mg . Ce dernier est plus sensible encore à l'action de la chaleur, et, si au rouge sombre il n'éprouve aucune perte, même en maintenant cette température pendant assez longtemps, il laisse dégager une petite quantité de SO^4H^2 lorsqu'on le porte au rouge vif, tandis que SO^4Ca ne subissait aucune perte dans les mêmes conditions. En effet :

2 minutes au rouge vif font perdre à 0 gr. 5125 SO^4Mg anhydre 0 gr. 004.

Au rouge blanc, on le transforme entièrement en MgO .

3° Dosage à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et pesé en $\text{P}^3\text{O}^5\text{Mg}^2$

D'après RAFFA[136], pour obtenir une précipitation complète du magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, il faut employer les corps précipitants dans certaines proportions, sous peine de voir se déposer des sels complexes renfermant, tantôt un excès de magnésium, tantôt un excès d'ammoniaque.

BUBE [40], en faisant varier les quantités de corps en présence pour l'obtention du phosphate ammoniaco-magnésien, et en suivant systématiquement par la mesure des conductibilités électriques la concentration des divers ions, a trouvé que les ions Mg , OH , PO^4 diminuent sa solubilité. Il a même établi quelle était, pour chaque concentration de l'ion Mg , la valeur maxima du rapport $\frac{\text{NH}^4\text{OH}}{\text{NH}^4\text{Cl}}$ que l'on pouvait atteindre sans risquer

de précipiter $\text{Mg}(\text{OH})^2$. Dans certains cas, ajoute-t-il, il peut se précipiter du phosphate d'ammonium.

Tenant compte de ces observations et voulant me renseigner sur les différences de résultat, que l'on pourrait avoir en variant les quantités des éléments précipitants, j'ai pu constater que j'obtenais toujours des résultats très concordants. Je dois ajouter que j'opérais entre certaines limites; limites qui satisfont pourtant les exigences pratiques. Dans mes expériences, j'ai utilisé une solution de sulfate de magnésium préparée avec un sulfate chimiquement pur répondant bien à la formule $\text{SO}^4\text{Mg } 7\text{H}^2\text{O}$.

Tout d'abord, partant de proportions à peu près identiques à celles indiquées par RAFFA, j'ai augmenté progressivement la quantité de AzH^4Cl . Dans un premier récipient j'ai mis, en suivant l'ordre d'énumération ainsi que l'indique RAFFA :

10^{cc} solution $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H } 12\text{H}^2\text{O}$ à 1/15
 5^{cc} ammoniacque
 10^{cc} solution AzH^4Cl à 1/10
 10^{cc} — SO^4Mg renfermant 0^{gr},0097 Mg

J'ai laissé déposer 24 heures en lieu frais (10 à 12°). Le précipité recueilli a été lavé avec l'eau ammoniacale à 1/5 jusqu'à ce que les eaux de lavage acidulées par AzO^3H ne précipitent plus par AzO^3Ag . Séché ensuite à 100° le précipité a été calciné au rouge vif jusqu'à transformation complète en pyrophosphate.

Dans trois autres récipients j'ai mis successivement 10^{cc} de solution AzH^4Cl à 1/5, à 1/3 et à 1/2. Donc la quantité de

Az H⁴ Cl augmentait selon les nombres 1 — 2 — 3,3 — 5. J'ai aussi obtenu les chiffres suivants :

RÉCIPIENT	I	correspondant au nombre 1	Résultats	Théorie
—	II	—	0 ^{rr} ,046 en P ² O ⁷ Mg ²	0 ^{rr} ,045
—	III	—	0 ^{rr} ,0455	—
—	IV	—	0 ^{rr} ,046	—
—	—	—	0 ^{rr} ,0455	—

Az H⁴ Cl n'a donc pas dans les conditions données, d'influence sur le résultat.

En faisant varier maintenant la proportion d'ammoniaque, les autres éléments restant fixes et opérant comme précédemment, on a :

RÉCIPIENT	I		Résultats	Théorie
—	II	Idem	0 ^{rr} ,0455 en P ² O ⁷ Mg ²	0 ^{rr} ,045
—	III	—	0 ^{rr} ,0455	—
—	IV	—	0 ^{rr} ,045	—

Comme on voit, malgré une proportion 10 fois plus forte d'ammoniaque le résultat n'a pas varié. Nous allons vérifier que le phosphate de sodium n'a également aucune influence. Ainsi :

RÉCIPIENT	I		Résultats	Théorie
—	II	Idem	0 ^{rr} ,0455 en P ² O ⁷ Mg ²	0 ^{rr} ,046
—	III	—	0 ^{rr} ,0455	—
—	IV	—	0 ^{rr} ,045	—

Donc, ni Az H⁴ Cl, ni Az H³, ni PO⁴ Na² H n'ont joué séparément aucun rôle défavorable dans l'obtention des résultats. Et ici une question se pose : si au lieu de faire croître leur dose isolément on les augmentait ensemble en même temps ou ce qui revient

au même, pour des proportions fixes d'éléments précipitants on faisait agir des quantités décroissantes de magnésium, que se passerait-il? Le tableau suivant donne la réponse :

			Résultats	Théorie
RÉCIPIENT			—	—
I	}	10 ^{cc} Sol. PO ⁴ Na ³ H à 1/15		
		5 ^{cc} Az H ³		
		10 ^{cc} Sol. Az H ⁴ Cl à 1/10	0 ^{gr} ,0433 en P ² O ⁷ Mg ²	0 ^{gr} ,046
		40 ^{cc} — SO ⁴ Mg renfermant 0,010 Mg		
—	II	Idem sauf 5 ^{cc} Sol. SO ⁴ Mg + 5 ^{cc} H ² O	0 ^{gr} ,022	—
—	III	— — 3 ^{cc} — + 7 ^{cc} —	0 ^{gr} ,0135	—
—	IV	— — 1 ^{cc} — + 9 ^{cc} —	0 ^{gr} ,0045	—
				0 ^{gr} ,023
				0 ^{gr} ,0138
				0 ^{gr} ,0046

De tous ces tableaux et chiffres il semble se dégager le fait suivant : dans les limites indiquées, un excès des corps précipitants n'a donné aucune influence sur le résultat final.

B) Méthodes Volumétriques

J'ai examiné les deux moyens classiques de dosage volumétrique :

1° Celui qui précipite Mg à l'état de PO⁴ Mg AzH⁴ suivi d'une dissolution dans HCl et titrage de P² O⁵ par la liqueur d'urane ;

2° Celui qui précipite encore Mg en PO⁴ Mg Az⁴ H dissous par HCl et dose colorimétriquement Az H³ par le réactif de Nessler.

Dans le premier cas, j'ai pu doser jusqu'à 2/10 de milligramme d'ion Mg et, avec le deuxième procédé, j'ai pu évaluer nettement 1/100 de milligramme d'ion Mg.

1° Dissolution de PO⁴ Mg AzH⁴ et dosage de P² O⁵ par la liqueur d'urane.

Une solution de SO⁴ Mg est précipitée en présence de Az H⁴ Cl et ammoniacque par PO⁴ Na³ H. J'abandonne au repos pendant quinze minutes, puis je lave le précipité par *centrifugation* avec de l'eau ammoniacale à 1/10. Je dissous par HCl à 50/o en *quantité minima* (V gouttes suffisent pour 1 milligramme d'ion Mg), j'ajoute et rince le tube avec 10 à 15^{cc} d'eau distillée. On verse

dans une petite capsule en porcelaine et dose. par la liqueur d'urane dont 1^{re} correspond à 0 mmg., 5 de P³ O⁵.

J'avais tout d'abord essayé une solution d'urane à 0 mmg, 25, mais les deux réactifs indicateurs habituels, ferrocyanure et teinture de cochenille, laissaient passer la fin de la réaction et j'obtenais des résultats trop élevés ainsi que l'indique le tableau suivant:

		Trouvé en Ion Mg		
		Ferrocyanure	Cochenille	Théorie
1 ^{re}	Solution de SO ⁴ Mg renfermant 1 mmgr. Mg			
	1 ^{re} Sol. Az H ⁴ Cl à 1/10 + V gouttes Az H ³	1 mmgr 30		1 mmgr
	1 ^{re} PO ⁴ Na ² H à 1/15			
	Volume total : 7 ^{es}			
2 ^o	Idem		1 mmgr 41	—
3 ^o	Idem sauf 1/2 ^{es} de Sol. de SO ⁴ Mg	0 mmgr 62		0 mmgr 5
4 ^o	Idem		0 — 49	—

On peut voir qu'avec la teinture de cochenille on obtient des résultats se rapprochant davantage de la théorie, mais la fin exacte de la réaction est assez difficile à saisir.

Aussi j'ai recommencé mes expériences avec une solution deux fois plus forte : 1^{re} correspondant à 0 mmg., 5 de P³ O⁵. En même temps j'ai modifié légèrement le procédé ; voici comment : Dans des tubes cylindriques à centrifugation d'une contenance de 10^{es} environ, je mets la solution de SO⁴ Mg à doser ; j'opère comme précédemment jusqu'à dissolution du précipité par HCl. On verse dans des tubes à essais, on rince et on ajoute V gouttes de solution acéto-acétique à 1/10, puis V gouttes de teinture de cochenille. On chauffe légèrement jusqu'à près de l'ébullition et on dose P³ O⁵ avec la liqueur d'urane jusqu'à coloration gris verdâtre.

Voici maintenant les proportions des corps précipitants utilisés avec les résultats obtenus :

		Trouvé en Ion Mg	Théorie
1°	1 ^{re} Solution $\text{SO}^4 \text{Mg}$ renfermant 1 mmgr. Mg		
	3 ^{es} H^2O dist.		
	1 ^{re} Sol. $\text{Az H}^3 \text{Cl}$ à 1/10	1 mmgr 14	1 mmgr
	V gouttes Sol. Az H^3		
	1 ^{re} Sol. $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H}$ à 1/15		
2°	Idem	1 — 14	—
3°	Idem mais 1/2 ^{es} Sol. $\text{SO}^4 \text{Mg}$	0 — 57	0 mmgr 5
4°	Idem	0 — 59	—

La méthode est donc suffisamment exacte et on pourra ainsi évaluer l'ion magnésium jusqu'à 2/10 de milligramme.

2° *Dissolution du $\text{PO}^4 \text{Mg Az H}^3$ et dosage colorimétrique de Az H^3 par le réactif de Nessler.*

On opère comme précédemment sauf pour le lavage du précipité de $\text{PO}^4 \text{Mg Az H}^3$; on emploie ici de l'eau saturée de phosphate de sodium. On dissout ensuite le précipité avec une solution de HCl à 1 o/o. On met cette dissolution dans des tubes de diamètre connu, on ajoute X gouttes de réactif de Nessler, on porte à volume connu et compare à une gamme étalon. Cette gamme était faite extemporanément avec une solution de $\text{Az H}^3 \text{Cl}$ chimiquement pur, titrée à 3 gr. 147 pour 1.000 : 1^{re} de cette solution renferme 1 milligramme de Az H^3 . Il suffisait ensuite de diluer cette solution au dixième ou au centième pour avoir des quantités d'ammoniaque correspondantes au dixième ou au centième de milligramme.

J'ai ainsi obtenu, comme moyenne, les chiffres suivants :

	Trouvé	Théorie
Tube I	0 mmgr, 1 en NH^3	0 mmgr, 14
— II	0 — 075	0 — 07
— III	0 — 05	0 — 035
— IV	0 — 01	0 — 007

Je signale, en passant, de ne pas remplacer dans le lavage du précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, la solution saturée de phosphate de sodium par de l'eau saturée de phosphate ammoniaco-magnésien ; on trouve toujours des résultats trop forts.

CONCLUSIONS

De ces premières expériences, il résulte que :

1° Le calcium sera très exactement dosé par la méthode qui le précipite à l'état d'oxalate, la pesée se faisant soit en CO^3Ca , soit en CaO ;

2° Le dosage à l'état de SO^4Ca est également très exact, à la condition de prendre les précautions indiquées plus haut ;

3° Pour se servir de dosage à l'état de CO^3Ca on fera bien de pousser la calcination jusqu'à l'obtention de CaO ;

4° Pour doser le *magnésium* on pourra utiliser en toute sécurité la méthode qui précipite en phosphate ammoniaco-magnésien et pèse en pyrophosphate ;

5° Les deux autres moyens indiqués ne pourront être utilisés que dans quelques cas particuliers, tout en essayant d'éviter les causes d'erreur signalées ;

6° Les méthodes volumétriques indiquées soit pour le dosage du calcium, soit pour le dosage du magnésium, donnent des résultats suffisamment approximatifs pour être utilisées lorsque les méthodes pondérales sont inapplicables, c'est-à-dire lorsque les proportions des ions Ca ou Mg sont inférieures au milligramme ;

7° La méthode de choix étant, pour le calcium, celle qui le précipite à l'état d'oxalate, soit en milieu ammoniacal, soit en milieu acétique, la pesée se faisant en CO^3Ca , et, pour le magnésium, celle qui le précipite en phosphate ammoniaco-magnésien et pèse en pyrophosphate, je ne m'occuperai dans tout ce qui va suivre que de ces deux méthodes.

II. — DOSAGE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DU MAGNÉSIUM

Dans son étude sur la magnésie calcinée, ASTRUC [10] a mis en relief les faits suivants :

a) Une solution acétique de magnésie peut précipiter avec l'acide oxalique ;

b) Lorsque la dilution atteint en MgO 1 pour 600 l'acide oxalique ne précipite plus Mg ;

c) Une forte proportion d'acide oxalique est susceptible d'influencer la recherche de la chaux dans la magnésie calcinée.

L'oxalate de chaux se précipitant plus rapidement et plus facilement que l'oxalate magnésien, il vaut mieux mettre une quantité moins élevée d'acide oxalique qu'il n'est nécessaire pour saturer la magnésie ;

d) Il semble qu'une solution de magnésie précipite d'autant mieux que l'acidité est plus élevée ;

e) Une solution de sulfate de magnésie précipite aussi par l'acide oxalique après un temps suffisant de contact.

Ces résultats permettent à l'auteur de donner des indications précises non seulement pour la recherche de la chaux dans la magnésie calcinée du Codex, mais encore pour le dosage du calcium en présence du magnésium.

Parmi ces dernières, je signale la suivante : « La condition essentielle d'un bon dosage de chaux, à froid, en présence de magnésie, réside dans la mise en œuvre de solutions étendues » (1 pour 400 au minimum). Cette conclusion a été, sur les conseils de M. ASTRUC, le point de départ de toutes les vérifications que j'ai faites sur les méthodes de dosage du calcium et du magnésium indiquées précédemment, et surtout de celles qui vont suivre.

A. *En milieu ammoniacal*

Je me sers pour ces expériences de deux solutions titrées, l'une de $Ca Cl^2$ préparée en partant du $CO^2 Ca$, qui avait servi à

mes premières expériences, l'autre de Mg Cl^2 . Je n'utilise pas tout d'abord $\text{SO}^4 \text{Mg}$, pour ne pas avoir deux ions électro-négatifs différents dans le mélange Ca-Mg.

En appliquant la méthode de dosage du calcium précitée, non plus à une solution de Ca Cl^2 , mais à un mélange de Ca Cl^2 et Mg Cl^2 , ce dernier étant en proportion notable, on obtient des résultats trop forts, le magnésium précipite à l'état d'oxalate avec le calcium. Ainsi, j'ai obtenu :

		en $\text{CO}^3 \text{Ca}$
I	10 ^{cc} Sol. Ca Cl^2	
I	10 ^{cc} Sol. Mg Cl^2 à 0,495 % en Mg	0 ^{gr} ,170
II	Idem	0 ^{gr} ,170
III	10 ^{cc} Sol. Ca Cl^2 seul	0 ^{gr} ,092

Le magnésium est donc entraîné avec le calcium.

W. C. BLASDALE [35] conseille l'addition de $\text{Az H}^4 \text{Cl}$ au mélange pour empêcher la précipitation du magnésium. Le citrate d'ammoniaque serait, d'après ce même auteur, plus efficace que le chlorure.

MURMANN [122] affirme que la séparation du calcium et du magnésium n'est jamais parfaite, lorsqu'on précipite le calcium à l'état d'oxalate, même en présence de $\text{Az H}^4 \text{Cl}$.

RUIDELL [143] signale, à son tour, que le citrate d'ammoniaque forme avec l'oxalate de calcium des complexes solubles.

En présence de contradictions aussi nettes, il convenait de reprendre la question. J'ai essayé tout d'abord de me rendre compte de l'action du *chlorure d'ammonium* ; j'ai obtenu les résultats suivants :

		en $\text{CO}^3 \text{Ca}$
I	10 ^{cc} Sol. Ca Cl^2	
I	10 ^{cc} Sol. Mg Cl^2 à 0,495 % en Mg	0 ^{gr} ,170
II	Idem + 1 gr. $\text{Az H}^4 \text{Cl}$	0 ^{gr} ,125
III	10 ^{cc} Ca Cl^2 seul	0 ^{gr} ,092

Az H⁺Cl a donc bien une action empêchante sur la précipitation du Mg., mais pas complète avec les proportions utilisées. Avec des doses fixes de Mg et Ca, mais en faisant croître la proportion de Az H⁺Cl, j'ai trouvé les chiffres suivants :

			en CO ³ Ca
I	{ 10 ^{cc} Sol. Ca Cl ² 40 ^{cc} H ² O		0 ^{cc} ,098
II	{ 10 ^{cc} Ca Cl ² 10 ^{cc} Mg Cl ² à 0,556 % en Mg + 10 ^{cc} Sol. Az H ⁺ Cl 1/10 20 ^{cc} H ² O		0 ^{cc} ,108
III	{ Idem pour Ca et Mg 10 ^{cc} H ² O	+ 20 ^{cc} —	0 ^{cc} ,098
IV	Idem pour Ca et Mg	+ 30 ^{cc} —	0 ^{cc} ,099

On voit par là que le Az H⁺Cl, à partir d'une certaine proportion, empêche totalement le Mg de précipiter. Mais il n'est pas indifférent de l'utiliser en trop forte quantité, car il dissout alors un peu d'oxalate de Ca, ou bien si le Mg contenu dans la solution à doser est en faible proportion, Az H⁺Cl gêne la précipitation du calcium. Ainsi :

			en CO ³ Ca
I	{ 10 ^{cc} Sol. Ca Cl ² 40 ^{cc} H ² O		0 ^{cc} ,098
II	{ 10 ^{cc} Sol. Ca Cl ² 10 ^{cc} Sol. Mg Cl ² à 0,120 % en Mg + 10 ^{cc} Az H ⁺ Cl 1/10 20 ^{cc} H ² O		0 ^{cc} ,099
III	{ Idem pour Ca et Mg 10 ^{cc} H ² O	+ 20 ^{cc} —	0 ^{cc} ,098
IV	Idem pour Ca et Mg	+ 30 ^{cc} —	0 ^{cc} ,094

Il résulte de ces faits que l'emploi du Az H⁺Cl dans le dosage du calcium en présence du magnésium n'est pas heureux.

L'ammoniaque ajoutée pour provoquer la précipitation de l'oxalate de calcium versée en excès n'interviendrait-elle pas dans l'entraînement de la magnésie ? Ne se formerait-il pas de l'hydrate de magnésie en même temps que l'oxalate de calcium ?

Les résultats qui suivent répondent par la négative.

						en CO ³ Ca
I	10 ^{cc} Sol. Ca Cl ²	avec XX gouttes d'ammoniaque				0 ^{gr} ,099
II	10 ^{cc} Sol. Mg Cl ² à 0,120 Mg %.	XX	—	—	—	0 ^{gr} ,100
III		XXX	—	—	—	0 ^{gr} ,099
IV	—	XL	—	—	—	0 ^{gr} ,098
V	—	L	—	—	—	0 ^{gr} ,100
VI	—	LX	—	—	—	0 ^{gr} ,400
VII	—	LXXX	—	—	—	0 ^{gr} ,100
VIII	—	C	—	—	—	0 ^{gr} ,099

Il semble donc bien que ce soit de l'oxalate de magnésium qui se précipite avec le calcium; par suite le problème de la séparation du calcium et du magnésium doit se cantonner *dans la recherche d'un degré de dilution de la solution magnésienne*, tel que, *d'oxalate de Mg* qui pourrait prendre naissance *soit complètement ionisé* sans que cela nuise à la formation de C²O⁴ Ca.

D'où les expériences suivantes :

						en CO ³ Ca
I	10 ^{cc} Sol. Ca Cl ²					0 ^{gr} ,100
II	10 ^{cc} Sol. Mg Cl ² à 0,556 % en Mg					0 ^{gr} ,186
III		—	+	10 ^{cc} H ² O dist.	—	0 ^{gr} ,161
IV	—	—	+	20 ^{cc}	—	0 ^{gr} ,995
V	—	—	+	50 ^{cc}	—	0 ^{gr} ,995

Recommençant à nouveau ces expériences, j'ai obtenu la non précipitation du magnésium au même degré de dilution :

						en CO ³ Ca
I	10 ^{cc} Sol. Ca Cl ²					0 ^{gr} ,100
II	10 ^{cc} Sol. Mg Cl ²					0 ^{gr} ,126
III		—	+	10 ^{cc} H ² O	—	0 ^{gr} ,115
IV	—	—	+	20 ^{cc}	—	0 ^{gr} ,101

C'est donc à la dilution de *1 pour mille* environ (1 pour 892 exactement) que le magnésium ne paraît plus gêner le dosage du calcium.

Un autre fait se dégage des deux derniers tableaux : quoique opérant avec les mêmes solutions, et dans des conditions à peu près identiques, les proportions de magnésium précipité ne sont pas les mêmes. Cela ressort plus nettement d'ailleurs des résultats que je vais indiquer :

					en $\text{CO}_3 \text{Ca}$			
					I	II	III	IV
					gr.	gr.	gr.	gr.
I	10 ^{cc} Sol. Ca Cl^2				0,100	0,100	0,100	0,100
II	10 ^{cc} Sol. Ca Cl^2							
	10 ^{cc} Sol. Mg Cl^2 à 0,120 % en Mg				0,099	0,099	0,100	0,100
III	—	Mg Cl^2 à 0,240 —			»	0,103	0,102	0,104
IV	—	—	0,480 —	—	0,179	0,137	0,168	0,107
V	—	—	0,720 —	—	0,232	0,180	0,125	0,240
VI	—	—	1,200 —	—	0,216	0,116	0,123	0,260
VII	—	—	1,680 —	—	0,104	0,108	0,108	0,105

La raison en est bien simple et réside dans la *proportion et la température employée au lavage du précipité d'oxalates*. Selon que l'on utilise une plus ou moins grande quantité d'eau de lavage, que cette eau est plus ou moins chaude, et même, que la filtration se fasse après un temps plus ou moins long après la précipitation, on obtient des résultats différents.

Comme, en effet, l'oxalate de magnésium paraît *facilement ionisable*, à chaque lavage supplémentaire, une partie s'ionise et passe dans la solution. Il est donc nécessaire de préciser la quantité et la température de l'eau de lavage à utiliser.

C'est cette constatation qui m'a amené à démontrer que *quelle que soit la proportion du magnésium en dissolution avec le calcium, on peut les séparer d'une manière parfaite en lavant le précipité d'oxalates avec de l'eau bouillante, et cela, jusqu'à ce que quelques centimètres cube d'eau de lavage ne décolorent plus en milieu sulfurique deux à trois gouttes de solution $\text{Mn O}^4 \text{K}$ à 1/1000*.

Dans les détails précisant la technique du dosage du calcium à l'état d'oxalate, j'ai noté que deux à trois lavages suffisent pour débarrasser $\text{C}^2 \text{O}^4 \text{Ca}$ de toute impureté, c'est-à-dire qu'il faut environ 30 centimètres cubes d'eau.

En appliquant strictement cette technique à des mélanges Ca-Mg, dont la teneur en Mg va en croissant et opérant parallèlement sur les mêmes solutions, mais en ayant soin de laver les précipités d'oxalates jusqu'à ce que la solution de MnO_4K ne soit plus décolorée, j'ai obtenu les chiffres suivants :

				Avec 30cc d'eau de lavage		Lavage complet	Proportion eau de lavage
				gr.		gr.	
I	Sol. Ca Cl^2 seul			0,100 en CO_3^2 Ca		0,100 en CO_3^2 Ca	30°
II	—	+	Sol. Mg à 0,120 o/o	0,099	—	0,099	30°
III	—	+	— 0,240 —	0,103	—	0,100	120°
IV	—	+	— 0,480 —	0,121	—	0,099	120°
V	—	+	— 0,720 —	0,149	—	0,100	130°
VI	—	+	— 1,200 —	0,199	—	0,098	150°
VII	—	+	— 1,680 —	0,121	—	0,101	270°

En outre, si on ne filtre pas immédiatement après la précipitation par l'oxalate d'ammonium, la quantité d'eau de lavage à utiliser est bien plus élevée. Ainsi :

				Quantité d'eau bouillante pour lavage complet
I	{ Sol. Ca Cl^2	Filtré immédiatement		375° environ
	{ Sol. Mg Cl^2			
II	—	— 2 minutes après		420° —
III	—	— 5 —		500° —

CONCLUSIONS

De ces tableaux et chiffres il résulte que :

1°) Le magnésium ne précipite pas en même temps que l'oxalate de calcium, lorsque la dilution de l'ion magnésien est supérieure à 1 pour 1000.

2°) On peut néanmoins séparer le Ca du Mg en lavant le précipité d'oxalates par des lavages nombreux et à l'eau bouillante. Certaines préparations pourront exiger jusqu'à 500° d'eau bouillante.

B.— *En milieu acétique.*

Toutes les remarques précédentes s'appliquent au dosage, en milieu acétique, du calcium en présence de magnésium ; pour effectuer un bon dosage, il suffira de retenir que :

1°) A partir d'une concentration déterminée (1 pour 700 environ) l'ion magnésium ne précipite pas avec l'oxalate de calcium (ASTRUC).

2°) L'eau bouillante en quantité suffisante peut enlever tout l'oxalate de Mg au précipité d'oxalate calcique.

III. — DOSAGE DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS DES MILIEUX SALINS COMPLEXES.

L'importante étude de STOKLASA sur la répartition de l'aluminium dans le monde végétal, ayant montré que la plupart des plantes hygrophiles sont riches en aluminium, je me suis demandé si une proportion assez élevée de ce métal dans les cendres végétales, ne serait pas de nature à influencer les résultats dans un dosage de calcium ou de magnésium.

Nous verrons, par la suite, combien cette appréhension était justifiée ; mais désireux de donner une portée plus générale à l'examen de ce point, j'ai étudié aussi l'influence du fer et de l'aluminium sur les dosages du calcium et du magnésium. QUARTAROLI a démontré que les sels de Mg en solution alcaline se combinent avec $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ et $\text{Al}^3(\text{OH})^6$ au moment de la précipitation de ceux-ci en formant des ferrites et aluminates pouvant contenir jusqu'à 6 atomes de Mg pour 1 atome de Fe ou Al.

Un excès de substance organique, indique le même auteur, empêche ou gêne cette précipitation, et, en tout cas, diminue la quantité de Mg précipité avec les oxydes de Fe et Al.

Je me suis demandé si, *en milieu acétique*, le Mg ne serait pas retenu par Fe et Al. Les tableaux qui suivent répondent par l'affirmative.

I. — *Fer et Magnésium*. — La solution de Fer est préparée en partant de fil à fleurs dissous dans $\text{SO}^4 \text{H}^2$ en quantité suffisante. On prélève un volume connu de cette solution, on suroxyde par $\text{Az O}^3 \text{H}$ et on mélange à la solution titrée de $\text{SO}^4 \text{Mg}$. On ajoute quelques centimètres cubes de solution de $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H}$ à 1/15 qui ne précipite ni Fe ni Mg, le milieu étant acide. On précipite alors par ammoniacque jusqu'à réaction alcaline franche et on traite ensuite par l'acide acétique. Le sel de fer est insoluble, seul le sel de Mg doit se dissoudre, on le dose dans la solution filtrée. Voici les résultats obtenus :

				Résultats	Théorie
				gr.	gr.
I	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Fe} \\ 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Mg} \end{array} \right.$	+ $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H} = 5^{\text{cc}}$		0,175 en $\text{P}^2 \text{O}^7 \text{Mg}^2$	0,231
II	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Fe} \\ 5^{\text{cc}} \text{ Sol. Mg} \end{array} \right.$	+ — = 5^{cc}		0,067 —	0,115
III	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Fe} \\ 1^{\text{cc}} \text{ Sol. Mg} \end{array} \right.$	+ — = 5^{cc}		0,023 —	0,023

On voit donc qu'au delà d'une certaine concentration le Mg est retenu par le précipité ferrique, en deçà le Mg passe entièrement dans la solution.

II. — *Aluminium et magnésium*. — Ici encore j'obtiens des résultats identiques aux précédents. (Le sel d'alumine utilisé est le sulfate.)

				Résultats	Théorie
				gr.	gr.
I	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Al} \\ 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Mg} \end{array} \right.$	+ $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H} = 5^{\text{cc}}$		0,160 en $\text{P}^2 \text{O}^7 \text{Mg}^2$	0,231
II	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Al} \\ 5^{\text{cc}} \text{ Sol. Mg} \end{array} \right.$	— — = 5^{cc}		0,100 —	0,115
III	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{cc}} \text{ Sol. Al} \\ 1^{\text{cc}} \text{ Sol. Mg} \end{array} \right.$	— — = 5^{cc}		0,022 —	0,023

III. — *Fer, Alumine et Magnésium.* — Les résultats ont évidemment la même allure que précédemment.

IV. — *Fer, Alumine et Calcium.* — Le Ca est retenu tout comme le Mg.

Je me suis facilement rendu compte qu'il n'y avait probablement là qu'un simple phénomène d'adsorption du Mg et du Ca par le précipité de Fe et Al. En effet, lorsqu'on a ajouté à la solution du mélange des sels précédents de l'ammoniaque jusqu'à complète précipitation et que l'on acidule par l'acide acétique goutte à goutte, en ayant soin *d'agiter fortement pendant quelques minutes* (cinq minutes suffisent généralement), tout le Mg et le Ca passent dans la solution, ainsi que le prouvent ces résultats :

		RÉSULTATS		THÉORIE	
		Ca en $\text{CO}^2 \text{ Ca}$ gr.	Mg en $\text{P}^2 \text{O}^7 \text{ Mg}^2$ gr.	Ca gr.	Mg gr.
I	10 ^{cc} Sol. Fe				
	10 ^{cc} Sol. Al				
	10 ^{cc} Sol. Ca + Sol. $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H} = 10^{\text{cc}}$	0,126	0,227	0,125	0,231
	10 ^{cc} Sol. Mg				
II	Idem sauf Sol. Mg = 5 ^{cc}				
	$\text{H}^2 \text{O} = 5^{\text{cc}}$	0,124	0,115	—	0,115
III	Idem				
	sauf } Sol. Ca = 1 ^{cc}	0,012	0,023	0,0125	0,023
	} Sol. Mg = 1 ^{cc}				
	$\text{H}^2 \text{O} = 10^{\text{cc}}$				

Tenant compte de tous les résultats précédents, j'ai établi, ainsi qu'il suit, la technique du dosage du Ca et du Mg dans les cendres végétales.

TECHNIQUE

Les plantes ou parties de plantes étant séchées à 100°, jusqu'à poids constant, sont ensuite incinérées. D'habitude je dessèche 100 grammes de plantes fraîches et prélève 5 grammes de produit sec pour l'incinération. Pour cette dernière opération,

j'ai suivi exactement la technique indiquée par G. BERTRAND, dans son « Guide pour les manipulations de chimie biologique » (p. 41).

Le poids des cendres étant déterminé, on élimine Si O_2 et on reprend par de l'eau distillée acidulée par de l'acide chlorhydrique. On fait bouillir, filtre et rince. Si le poids des cendres était inférieur à 250 mmg., le dosage est continué sur la totalité du filtrat, soit environ 25°. Si ce poids est supérieur à 250 mmg., mais inférieur à 500 mmg., le filtrat est porté à 50° et on prélève 25° pour continuer le dosage ; enfin, si le poids des cendres est supérieur à 500 mmg., on porte à 100° et prélève une partie aliquote telle qu'elle représente un poids de cendres inférieur à 250 mmg.

Le filtrat est alors traité par de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à réaction alcaline nette. Le précipité qui a pris naissance est traité par de l'acide acétique goutte à goutte en *agitant constamment*, jusqu'à réaction acide. On *continue à agiter pendant une à deux minutes* et on filtre. On lave le filtre et le récipient à deux reprises par de l'eau acidulée d'acide acétique, et dans le filtrat on précipite à ébullition le Ca par 5° d'une solution d'oxalate d'ammoniaque à 1/20. Le précipité d'oxalate de calcium est *recueilli immédiatement et lavé à l'eau bouillante* jusqu'à ce que les eaux de lavage ne décolorent plus à chaud deux à trois gouttes d'une solution à 1/1000 de $\text{Mn O}_4 \text{ K}$ en milieu sulfurique. Le précipité d'oxalate de calcium peut être calciné à douce chaleur et on obtient $\text{CO}_2 \text{ Ca}$ que l'on pèse, on en déduit la proportion de Ca des cendres.

Filtrat et eau de lavage de cette dernière opération, acidulés par V gouttes d'acide chlorhydrique concentré, sont mis à évaporer pour réduire à un volume de 20 à 25° environ. On ajoute une solution de $\text{Az H}^+ \text{Cl}$ à 1/10, puis on alcalinise par l'ammoniaque jusqu'à réaction-alcaline franche. On précipite alors par 5° d'une solution de $\text{PO}_4 \text{ Na}^+ \text{H}$ à 1/15. On agite pendant quelques instants et on abandonne 12 heures en lieu frais.

Si la proportion de phosphate ammoniaco-magnésien paraît peu élevée, on le recueille dans un tube à centrifugation, en

dissolvant et reprécipitant, et on termine le dosage comme je l'ai indiqué p. 58. Sinon le précipité est transformé en $P^2 O^7 Mg^2$. On pèse.

§ II. — Dosage du magnésium dans quelques plantes

Un des derniers mémoires importants sur la répartition d'un élément minéral dans le règne végétal est celui de STOKLASA et de ses collaborateurs, sur la diffusion de l'aluminium dans les plantes ; ses conclusions intéressantes, et peut-être aussi l'affinité du magnésium pour l'aluminium dans les phénomènes d'adsorption que j'ai examinés précédemment, m'ont incité à doser comparativement le magnésium dans les plantes xérophiles et hygrophiles de la végétation méditerranéenne.

Je puis les répartir en quatre groupes :

1° *Végétaux arborescents*. — J'ai étudié comparativement le figuier (*Ficus carica*) à feuilles caduques, et le laurier (*Laurus nobilis*) à feuilles persistantes.

2° *Plantes herbacées ou suffrutescentes*. — Deux catégories : d'une part la lavande (*Lavandula latifolia*), un ciste (*Cistus monspeliensis*) et une euphorbe (*Euphorbia Characias*), plantes xérophiles, vivaces, ligneuses, formant des touffes plus ou moins denses, de 50 à 80 centim., dans nos garigues languedociennes ; d'autre part, un sureau (*Sambucus Ebulus*) et deux autres plantes herbacées plus ou moins hygrophiles (*Scrophularia aquatica*, *Helosciadium nodiflorum*), toutes très communes le long des berges de nos petits ruisseaux.

3° *Plantes grasses*. — Dans ce groupe extrêmement intéressant, j'ai analysé le pourpier (*Portulaca oleracea*), commun dans nos terres cultivées, puis le figuier de Barbarie (*Opuntia Ficus indica*), naturalisé dans les parties chaudes des Pyrénées-Orientales, et enfin deux plantes caractéristiques de nos terrains salés, *Salicornia fruticosa* et *Suaeda fruticosa*.

CENDRES % de PLANTE SÈCHE		% DES CENDRES						Ca — Mg	
		Ca		Mg				Ca — Mg	
		Feuille	Tige	Feuille	Tige	Feuille	Tige		

Végétaux arborescents

Laurus nobilis....	4.34	3.30	19.3	13.9	2.3	1.03	8.3	13.4
Ficus carica.....	15.14	4.50	22.1	20	3.5	3.1	6.3	6.4

Plantes herbacées ou suffrutescentes

Lavandula latifolia.....	10.40	4.24	27.6	19.6	1.2	1.1	23	17.8
Cistus monspeliensis . . .	8.9	3.04	20	29	1.3	0.9	15.3	32.2
Euphorbia Characias.....	10.8	6.3	23.1	15.8	1.48	0.8	15.6	19.7
Helosciadium nodiflorum....	13.5	16.4	10.6	2.8	2.59	2	4.09	1.4
Sambucus Ebulus.....	9.6	14.7	17	8.02	3.18	2.3	5.3	3.4
Scrophularia aquatica.....	40	9.64	16.8	10.7	4.08	3.2	4.1	3.3

Plantes grasses

Suaeda fruticosa.....	22.04	4.14	3.5	5.9	1.6	2.6	2.1	2.2
Salicornia fruticosa.....	35.1	5.6	2.2	5	2.1	2.6	1.04	1.9
Portulaca oleracea.....	17.6	19.7	11.02	14.2	3.5	1.7	3.1	8.3
Opuntia Ficus indica..... (tiges aplaties)		8.7		16.8		5.9		2.8

Fougères (Frondes)

Adiantum Capillus-Veneris.	11.72	13.2	1.65	8
Asplenium Trichomanes....	20.7	27.8	3.5	7.9
Ceterach officinarum.....	14.1	27.3	3.9	7

4° *Fougères*. — J'ai analysé comparativement la Capillaire de Montpellier, très hygrophile, et deux autres fougères très communes sur les parois calcaires et les vieux murs secs, *Asplenium Trichomanes*, *Ceterach officinarum*.

Voir mes résultats p. 73.

Dans toutes les phanérogames analysées, à l'exclusion des plantes grasses les plus spécialisées (*Opuntia* et *Salicornes*), le magnésium est plus abondant dans les feuilles que dans les tiges.

Le figuier, moins xérophile que le laurier, est plus riche en magnésium dans toutes ses parties. La même relation s'observe dans les plantes herbacées et suffrutescentes analysées ; ainsi se manifeste, pour ces végétaux, un certain parallélisme entre nos résultats et ceux obtenus par STOKLASA dans ses recherches sur l'aluminium. Parmi les plantes grasses, les espèces de terrains salés semblent relativement pauvres en magnésium. Cette particularité demanderait, sans doute, à être confirmée par de nouvelles recherches. Le pourpier occupe une situation intermédiaire entre les plantes herbacées xérophiles et hygrophiles ; quant à l'*Opuntia*, il est extrêmement riche en Mg.

Les fougères analysées semblent se comporter à l'inverse des phanérogames : la Capillaire, très hygrophile, est plus pauvre en magnésium dans toutes ses parties aériennes que l'*Asplenium* et le Cétérach, nettement xérophiles. Remarquons, en outre, que le facteur de Loew est relativement faible chez les phanérogames riches en magnésium, ce qui montre bien que non seulement chez ces plantes la quantité de Mg est plus élevée, mais encore que la teneur en calcium est moins grande. Chez les fougères examinées, ce rapport est à peu près identique.

DEUXIÈME PARTIE

(DYNAMIQUE)

RÔLE DU MAGNÉSIUM

CHAPITRE PREMIER

Rôle plastique du magnésium

La *valeur* plastique du magnésium résulte de sa constance et de sa nécessité absolue dans les substances vivantes de toutes sortes de végétaux ; il est à peine utile de rappeler ici sa participation à la structure moléculaire de la chlorophylle, après l'exposé déjà fait ci-dessus des travaux de WILLSTAETTER et de ses collaborateurs.

Quant au *rôle* éventuel du Mg dans l'économie de la plante, abstraction faite de ses relations, soit avec la fonction chlorophyllienne, soit avec le Ca, dont il sera question plus loin, on ne peut que souligner l'extrême discrétion des auteurs à ce sujet.

D'après Loew, il y aurait intervention du Mg dans le processus d'assimilation du phosphore ; la formation des nucléines, riches en phosphore, réclamerait la présence d'un phosphate assez facile à dissocier ; le phosphate bi-magnésien, entre autres, répondrait à cette nécessité. « Inséparable compagnon du phosphore », écrivait récemment J. BEAUVÉRIE [17], non sans quelque exagération, le magnésium est particulièrement fréquent dans les tissus jeunes, méristèmes et cambiums en voie de croissance rapide.

Comme dit EULER [56], ce métal « suit strictement l'albumine méristématique; on est dès lors amené à concevoir que les protéines peuvent s'emparer du magnésium comme du potassium avec formation de substances difficilement solubles — d'ailleurs inconnues....

Le magnésium participe à une foule de combinaisons complexes qui peuvent être réellement aptes à contribuer à l'édification des molécules albuminoïdes ».

En fait, cependant, « l'absolue nécessité du Mg pour tous les végétaux n'a encore reçu aucune explication satisfaisante ». (EULER, *ibid.*)

Pour la chlorophylle elle-même, dont la constitution moléculaire semble si près d'être résolue, ainsi qu'on l'a vu plus haut, nous devons reconnaître également que le processus organique de son élaboration chimique au sein du protoplasma demeure encore à l'état d'énigme impénétrable.

CHAPITRE II

Rôle catalytique

§ 1.— Catalyse chimique et catalyse biologique.

Quoique la plus ancienne observation de réaction catalytique remonte à 1806 avec l'intervention du saccharose par des traces d'acide minéral, et que des phénomènes analogues soient mis en relief par certains expérimentateurs (1), on ne paraît avoir donné de nom particulier à ces réactions que vers 1845. C'est, en effet, dans son « Traité de chimie » paru à cette époque, que BERZÉLIUS rapproche les faits précédents, où la présence d'une matière en apparence inutile à la réaction peut cependant la provoquer.

Il les appelle des *phénomènes catalytiques*. « La force catalytique, écrit cet illustre chimiste, paraît consister en ceci, que les corps, par leur seule présence et non par leurs affinités, peuvent éveiller les affinités *assoupies à cette température*. »

En somme, le catalyseur peut être regardé comme abaissant la température de réaction. C'est pourquoi E. SOLVAY appelle les corps doués d'un pouvoir catalytique des *thermo-catalyseurs*, la thermo-catalyse étant déterminée par la dégradation de l'énergie qui tend à se produire dans la généralité des phénomènes.

OSTWALD, en admettant que la catalyse n'est que l'accélération d'un phénomène chimique capable de s'accomplir tout seul avec lenteur, a été conduit à considérer comme catalyseurs une in-

(1) E. DAVY, en 1820, observe que le noir de Pt peut enflammer l'alcool.

PELEGRIN, 1831, prend un brevet pour l'emploi de la mousse de Pt, dans l'oxydation de SO^2 au moyen de l'air.

finité de substances : les dissolvants par exemple. Evidemment, sans eau, beaucoup de réactions seraient impossibles à froid.

Les dissolvants ne sont pas assimilés dans la pratique habituelle à de vrais catalyseurs, cette dénomination n'étant appliquée qu'à des substances qui agissent à *faible masse* et dont une petite quantité suffit pour provoquer la réaction de grandes quantités de matière.

Avec P. SABATIER, on peut admettre aujourd'hui que « toute matière dont la combinaison temporaire avec l'un des éléments d'un système chimique en permet la transformation réitérée et indéfinie » est un catalyseur.

Le rôle des catalyseurs, en chimie minérale ou en chimie organique proprement dite, a été des plus féconds. Depuis 1806, où CLÉMENT et DESORMES établissaient l'importance des traces d'acide minéral dans la transformation du saccharose, de nombreux expérimentateurs ont pu obtenir, avec les catalyseurs, des résultats aussi intéressants qu'utiles ; longue serait la liste des catalyseurs aujourd'hui employés dans ces deux branches de la chimie.

Au contraire, en biologie, non seulement la notion d'élément catalytique est de date relativement récente, mais encore, rares sont les corps auxquels on a pu attribuer un rôle catalytique positif.

C'est seulement en 1893, que G. BERTRAND démontre le pouvoir catalytique du manganèse dans les phénomènes oxydasi-ques de la laccase ; on est encore bien peu renseigné sur le rôle des autres éléments dont la fonction paraît pourtant devoir être de même ordre. Comme le Mn est en outre capable, même à de très faibles doses, d'accroître le développement des plantes, on désigne en bloc, comme le fait G. BERTRAND, sous le nom d'*éléments catalytiques*, tous les corps dont l'analyse ne révèle que de faibles traces chez les êtres vivants et qui pourtant influent sur le développement des organes de ces êtres : le zinc et le bore seraient dans ce cas.

C'est donc réaliser une extension de la notion de catalyse que d'envisager ainsi la question.

Certains auteurs allemands désignent ces corps, sous le nom « d'excitants ». Ce terme « d'excitant », qui ne fait que traduire grossièrement un fait sans rien expliquer, convient-il mieux que celui « d'élément catalytique », malgré l'extension ainsi apportée au terme de catalyse? Nous ne le pensons pas. Cette dernière désignation est plus qu'un simple point de vue, « elle est surtout une orientation d'idée, une incitation à la recherche de l'explication du mécanisme des actions bio-chimiques dans lesquelles interviennent les catalyseurs ». Comme l'écrivait dernièrement JAVILLIER [82], cette théorie est « essentiellement féconde. Sans doute, elle ne saurait avoir la prétention de renfermer toute la vérité et de n'être pas sujette à révision. On peut légitimement se demander quel est le degré d'utilité des éléments catalytiques. Sont-ils tous utiles à tel point que la cellule vivante ne puisse s'en passer? Président-ils à des actes chimiques où leur concours est strictement indispensable? Parmi eux, certains ne font-ils qu'apporter une certaine accélération à la marche des réactions? N'est-il pas des cas où cette accélération même se trouve contraire à l'intérêt de l'individu? Il est probable que l'utilité des éléments catalytiques connaît tous ces degrés, depuis la nécessité absolue jusqu'à cette utilité à rebours à laquelle je viens de faire allusion ».

Le rôle catalytique que joue le Mg ou quelques-uns de ses sels en chimie pure présente, comme on sait, un grand intérêt : la poudre de Mg est très active dans la décomposition à 600° des hydrocarbures ; $\text{SO}^4 \text{Mg}$ est un excellent déshydratant de la glycérine ; pour certains auteurs, il serait préférable au classique bisulfate de potasse. FENTON a pu obtenir de l'aldéhyde formique en faisant passer un courant de gaz carbonique, pendant 18 à 24 heures, dans de l'eau contenant un ruban de magnésium, et l'on connaît également la condensation de $\text{H}-\text{CHO}$ en lévulose racémique par la simple présence du mélange : $\text{MgO} + \text{SO}^4 \text{Mg} + \text{Pb}$ en grenaille.

Enfin, l'importance prise par les dérivés organo-magnésiens de GRIGNARD, en chimie synthétique, me dispense de tout commentaire sur l'activité catalytique du Mg *in vitro*...

En biologie végétale, le Mg paraît être un agent catalyseur de premier ordre. Comme *pilier* de la chlorophylle, nous verrons qu'il préside en quelque sorte aux destinées de la vie végétale. Certaines diastases d'origine végétale, comme par exemple la sucrase, paraissent également lui devoir leur fonction spécifique.

L'étude de ce rôle catalytique du Mg présente donc un tel intérêt, que je n'hésite pas à m'y attarder quelques instants. J'examinerai d'abord les relations du Mg avec la fonction chlorophyllienne, ensuite celle avec les diastases.

§ II. — Fonction chlorophyllienne et magnésium

La bibliographie de l'assimilation chlorophyllienne est encore plus touffue que celle de la chlorophylle, à laquelle nous avons dû faire, ci-dessus, quelques emprunts aussi limités que possible.

La même procédure est encore mieux justifiée à l'égard de la fonction chlorophyllienne, dont le passé demeure étranger à tout contact avec le rôle biologique du magnésium, objet particulier de notre travail.

En 1906 seulement, la question se trouve posée par WILLSTAETTER, dans les termes déjà rappelés par notre citation antérieure : « L'absorption de l'anhydride carbonique est probablement un processus similaire à la synthèse de GRIGNARD. »

La notoriété de l'auteur, les conjonctures éminemment favorables de l'horizon scientifique, l'ampleur inattendue des aperçus philosophiques assurent à la formule nouvelle un sort privilégié.

De toutes parts surgissent les adhésions.

« Peut-être.... la composition chimique de la chlorophylle viendra-t-elle élucider son mode d'action, écrit KIMPFELIN [87], dans son intéressante thèse de doctorat, s'il se confirme, comme WILLSTAETTER en a émis l'idée, qu'il y a là des composés organomagnésiens analogues à ceux dont M. GRIGNARD a fait l'étude, et

qui sont devenus dans ses mains de si merveilleux agents de synthèse. »

Nous lisons, d'autre part, dans la 2^{me} édition de « La Chimie agricole », de G. ANDRÉ, 1914, p. 261 :

« C'est en sa qualité de composé organo-magnésien que la chlorophylle jouerait, d'après WILLSTAETTER, un rôle capital dans l'assimilation du carbone. En effet, GRIGNARD a montré que les composés organo-magnésiens du type $\text{RMgBr} \dots$ absorbaient ce gaz..... Les composés organo-magnésiens de la chlorophylle se comporteraient d'une façon analogue. Le Mg serait le métal dont l'action *catalytique* provoquerait la synthèse chlorophyllienne : ce serait le *métal synthétique* par excellence.

GRIGNARD [74] lui-même — et qui s'en étonnerait — se laisse presque séduire à son tour. Ne disait-il pas, en effet, devant la Société chimique de Paris, à l'issue d'une de ces conférences qui sont comme la consécration officielle des grandes découvertes :

« Et maintenant une question se pose ! Avec cette extraordinaire faculté d'adaptation aux molécules chimiques les plus diverses, le magnésium ne serait-il pas capable de jouer un rôle très actif dans les synthèses naturelles de la matière organisée ? WILLSTAETTER a, en effet, reconnu que ce métal s'accumulait pour ainsi dire dans une substance douée d'une activité catalytique considérable, la chlorophylle.

Il a isolé des chlorophylles les plus diverses des combinaisons contenant jusqu'à 3,3% de magnésie. Et il a conclu de ses études, qu'il doit se former des combinaisons analogues aux organo-magnésiens et que l'absorption du gaz carbonique par la chlorophylle serait tout à fait analogue à une réaction de Grignard. Il est arrivé ainsi à comparer la chlorophylle des feuilles à l'hémoglobine des animaux et à penser qu'il y aurait pour la matière vivante deux cycles de transformation : la vie de synthèse avec l'aide du magnésium et la vie d'oxydation avec l'aide du fer.

Il reste cependant à trouver sous quelle forme le magnésium peut s'approprier à ces réactions, dans un pareil milieu, si différent de celui où nous sommes habitués à le voir triompher. Ce sera le problème de demain ».

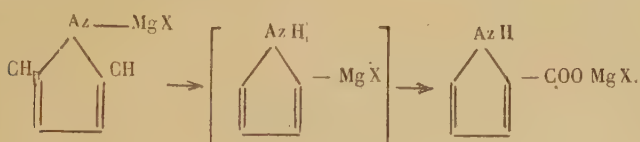
WILLSTAETTER ne pouvait d'ailleurs manquer de reconnaître le caractère purement spéculatif, et par conséquent la fragilité, sinon l'insuffisance de sa première suggestion. Il revient à la charge en 1913, s'efforçant de consolider le terrain à l'aide d'analogies empruntées aux travaux synthétiques de ODDO (voir plus loin). L'argumentation, assez alambiquée, est accompagnée d'intéressantes considérations relatives au rôle respectif éventuel des composantes *a* et *b*, ainsi que des pigments jaunes, carotène et xanthophylle.

Puis le silence se fait. Nous sommes en 1915 : l'objectif antérieurement poursuivi paraît abandonné, brusquement et sans esprit de retour. En cette phase nouvelle d'activité expérimentale et spéculative aussi intense, dont les résultats ont été récemment condensés en une publication de grande allure [169], le magnésium occupe toujours une place prépondérante.

Mais dans cet imposant ouvrage de plus de 400 pages, le nom de GRIGNARD est à peine mentionné incidemment (p. 228); il a d'ailleurs, été oublié (?) dans l'Index final des auteurs.

Revenons à 1913. WILLSTAETTER, AVONS-NOUS dit, maintient son point de vue initial et s'efforce de le consolider : « Le rôle du magnésium se laisse concevoir comme semblable à celui des combinaisons organo-magnésiennes découvertes par BARBIER et GRIGNARD, qui ont acquis une si grande importance dans la synthèse organique, en raison de leurs aptitudes de réaction. Déjà dans notre première communication [1906] sur l'analyse de la chlorophylle, est ébauchée une comparaison entre elle et les composés de GRIGNARD ; ce parallélisme a paru insuffisant et suscita des contradictions, car il ne tient pas compte de la différence entre la liaison du métal au carbone dans les combinaisons organo-magnésiennes ordinaires et de la substitution de ce métalloïde par l'azote dans la chlorophylle. Toutefois, nous ne considérons cette différence ni comme profonde, ni comme caractéristique. Depuis notre publication, B. ODDO [126] a fait connaître d'importantes recherches sur l'iodure pyrrol-magnésien, qui réagit avec l'acide carbonique et avec les chlorures

acides avec formation de Pyrroles α substitués, d'acide α carbopyrrolique et d'alkylpyrrolcétones. Vraisemblablement se produit d'abord le dérivé azoto-magnésien, qui ensuite se transforme en la combinaison α magnésienne, ou bien réagit tel quel. Par exemple :



Les dérivés pyrrolmagnésiens se sont ainsi comportés — d'une manière comparable à l'éther sodiumacétique — comme n'importe quel corps de GRIGNARD avec liaison du métal au carbone. La chlorophylle peut être rangée dans la même classe de combinaisons organiques magnésiennes et il ne paraît pas justifié de tracer une démarcation tranchée entre l'iodure phénylmagnésien, l'iodure pyrrolmagnésien et la chlorophylle ; la chlorophylle se distingue seulement des combinaisons organo-magnésiennes ordinaires, par suite de l'intervention de la liaison complexe du métal, par une plus grande stabilité du magnésium à l'égard de l'eau ».

La question posée par GRIGNARD pourrait donc être considérée comme résolue en principe et ne comporter dorénavant que des amendements de détail.

Toute autre va se manifester cependant la tactique de WILLSTAETTER. Sans faire, à l'avenir, la moindre allusion à la synthèse de GRIGNARD, il pose, à nouveau, le problème de l'assimilation chlorophyllienne sous une forme particulièrement intéressante à notre point de vue :

« La part que prend le Mg à l'édification de la molécule chlorophyllienne et l'allure spéciale que le groupe complexe magnésien donne au comportement physique et chimique de la chlorophylle, conduit à la question de savoir si une fonction chimique essentielle pour l'assimilation peut être reconnue à la chlorophylle et attribuée à sa teneur en magnésium. » (1918, p. 228).

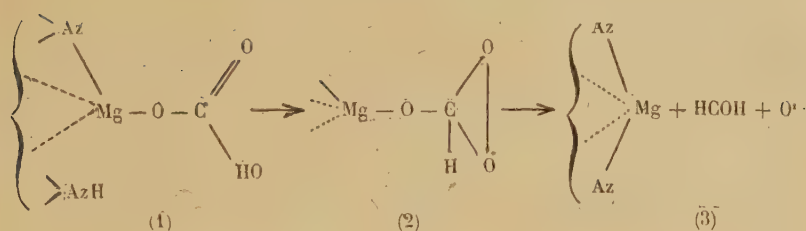
Voici, en résumé, l'argumentation actuelle de WILLSTAETTER. La photosynthèse chlorophyllienne, irréalisable en dehors de l'organisme, s'accomplit par étapes, dans les tissus vivants, sous l'influence simultanée ou successive de divers facteurs organiques, dont un seul peut être considéré comme assez bien connu, la chlorophylle elle-même.

La première phase correspond à l'absorption de l'anhydride CO_2 et à sa condensation, dans le voisinage plus ou moins immédiat des plastides chlorophylliens, sous la forme d'*acide carbonique*, ou d'une combinaison carboxylée similaire, labile, aisément dissociable par conséquent. Cette opération préliminaire, mais indispensable, serait entièrement indépendante de l'activité chlorophyllienne proprement dite. Elle aurait pour agents, encore inconnus, certains éléments constitutifs de la cellule vivante, c'est-à-dire du protoplasma en général.

Ce fait de l'absorption de l'anhydride CO_2 a été constaté expérimentalement par WILLSTAETTER sur des feuilles maintenues à l'obscurité. Quant au mécanisme de son acidification, il pourrait être expliqué en tirant parti des phénomènes étudiés, naguère, par SIEGFRIED (1905 : fixation d'acide carbonique par les amino-acides), ou par les suggestions de E. FISCHER (1907 : pouvoir absorbant etc.... des protéïnes).

Le deuxième temps correspond à l'activité propre de la chlorophylle, ou, si l'on veut, à l'assimilation chlorophyllienne, dans le sens le plus étroit et le plus précis.

La chlorophylle s'unit moléculairement à l'acide en une sorte de bicarbonate transitoire, et *c'est le magnésium qui sert de trait d'union entre les deux*. Solidement ancré dans le complexe chlorophyllien par le jeu simultané de ses 4 valences (principales et accessoires), le Mg peut, en effet, interrompre une seule de ses liaisons pyrroliques sans compromettre la stabilité de l'édifice (1) :



Mais alors le flux d'énergie provenant de la captation d'énergie lumineuse spécifique de la chlorophylle, utilisant la liaison ainsi établie, exerce une influence immédiate sur le radical carboxylé de la nouvelle combinaison. Ce dernier se transforme par déplacement et regroupement de ses atomes, en un corps nouveau de la nature des peroxydes, tel, par exemple, que le formaldéhyde peroxydé (2). Mais il ne s'agit guère, en réalité, que d'un simple jeu de formules, car le nouveau système est immédiatement démembré.

Ce démembrement constitue la 3^{me} et dernière phase du processus d'assimilation proprement dit. Ici encore, d'après WILLS-TAETTER, le rôle de la chlorophylle est purement passif. Tout l'effort chimique s'exerce, en effet, sur le corps carboné peroxydé et se traduit, extérieurement, par l'élimination définitive de deux atomes d'oxygène (3). Le résultat final est dès lors aussi simple que satisfaisant :

1° D'une part, la chlorophylle est reconstituée moléculairement, comme une porte qui se referme, par le rétablissement de la quatrième liaison pyrrol-magnésienne.

2° D'autre part, un corps nouveau est formé, du type des hydrates de C. et dans lequel cet élément se trouve au même degré de condensation que dans le $\text{CO}^2 \text{H}^2$ initial : ce corps nouveau *ne peut être* que $\text{H} - \text{C} \text{H} \text{O}$, c'est-à-dire l'aldéhyde formique (ou l'un de ses polymères), pilier fondamental, comme on sait, de toutes les synthèses asymétriques des hydrates de carbone.

L'assimilation chlorophyllienne proprement dite est ainsi achevée. Mais, pour expliquer le dernier acte chimique (désoxy-

dation du peroxyde) WILLSTAETTER fait encore intervenir l'action d'un principe auxiliaire distinct, agissant en coopération étroite avec la chlorophylle et dont la nature demeure provisoirement inconnue (réductase ? ou principe analogue ?).

Ainsi réduite à ses lignes essentielles, la photosynthèse chlorophyllienne nous apparaît, dans la conception actuelle de WILLSTAETTER, comme une sorte de pièce en trois parties, dont un acte principal, avec un prologue et un épilogue ; dans ces deux derniers interviennent seulement des acteurs de second ordre, mais sans lesquels l'œuvre particulière de l'acteur essentiel ne peut ni débiter, ni aboutir.

Cette solidarité indéfectible dans le phénomène naturel est, sans doute, une des raisons de la stérilité absolue des efforts tentés jusqu'ici pour obtenir, en dehors de l'organisme vivant, la photosynthèse chlorophyllienne, expérimentalement recherchée dans des milieux pratiquement réduits à la chlorophylle elle-même plus ou moins pure, mais privée, en tous cas, de ses auxiliaires indispensables, les acteurs du prologue et de l'épilogue.

Quoiqu'il en soit, la théorie actuelle offre des avantages techniques dont on ne saurait méconnaître ni l'importance, ni la diversité.

Tout d'abord, c'est l'antique théorie de von Baeyer, la synthèse de l'aldéhyde formique, première étape de l'assimilation du carbone, indémontrable expérimentalement, mais rajeunie et restaurée, transformée en un postulatum nécessaire, et située en bonne place dans un processus chimique dont on ne peut que louer la logique ordonnance.

Ensuite, c'est le contact, tant de fois cherché, entre la fonction énergétique et la fonction chimique de la chlorophylle. C'est aussi la faillite de toutes les théories relatives au rôle exclusivement sensibilisateur de la chlorophylle, sous ses diverses formes. En incorporant l'acte physique dans un acte chimique, au sein même de la chlorophylle, WILLSTAETTER assigne à l'énergie

d'origine lumineuse un rôle défini dans un instant précis du métabolisme chlorophyllien.

Si, enfin, nous comparons les formules nouvelles à celles de 1913, destinées à étayer la théorie organo-magnésienne, les éléments de supériorité sautent aux yeux.

L'extension à la chlorophylle de la réaction d'Oddo, comportait, en effet, pour cette substance, la nécessité d'un remaniement moléculaire interne, inaccessible à tout contrôle expérimental, la translocation du Mg par une sorte de rotation autour du groupement pyrrolique, avec réaction compensatrice inverse à la fin de la période d'activité assimilatrice.

Il n'en est plus question aujourd'hui, et la translocation paraît s'effectuer en dehors du noyau chlorophyllien lui-même, dans un édifice moléculaire (CO^2H^2) dont nous connaissions d'avance l'instabilité.

Sans doute, tous les problèmes ne sont pas résolus ; nous ignorons, par exemple, à peu près entièrement, la nature des agents synthétiques auxiliaires ou satellites de la chlorophylle, acteurs du prologue ou de l'épilogue ; mais la situation ne paraît pas sans analogie avec celle qui existait en 1895 à l'égard de la fermentation alcoolique, au moment de la mort de Pasteur, à la veille de la découverte de la zymase.

La chlorophylle elle-même, et dans son intérieur le Mg, intervient comme facteur essentiel, sinon exclusif, de l'acte principal dans le processus biochimique de la photosynthèse, avec une participation moléculaire réduite au minimum ; l'assimilation chlorophyllienne nous apparaît ainsi comme un des exemples les plus typiques de l'activité catalytique.

Le seul rapprochement qui puisse d'ailleurs être tenté avec la synthèse organo-magnésienne de GRIGNARD, est que celle-ci représente, au même titre, dans le monde inanimé, une forme également efficace de l'activité catalytique du magnésium.

§ III. — Actions diastasiques et magnésium.

J. TRIBOT [160] a bien mis en lumière, il y a quelques années, le rôle catalytique du Mg dans la sucrase de la levure de bière.

La sucrase préparée par lui-même était obtenue de la façon suivante : « on prend de la levure de bière fraîche qu'on broie avec du sable fin dans le but de dilacérer les cellules. On ajoute un peu d'eau chloroformée et on laisse reposer pendant deux ou trois jours à température constante. On filtre, et le filtrat est précipité par l'alcool absolu ; on centrifuge, le précipité est recueilli et séché dans le vide ». On obtient ainsi une première sucrase que l'auteur appelle *sucrase A*. Dissolvant la sucrase A dans un peu d'eau et reprecipitant par l'alcool absolu, il obtient la sucrase B et ainsi de même pour des sucrares C, D, E.

Le résidu minéral laissé par ces différentes sucrares était ainsi constitué :

	Résidu minéral	Mg O	Mg calculé	Fe + Ca
Sucrase A.	12 %	10,913	6,5	traces
— B.	7,52 —	6,882	4,12	—
— C.	3,48 —	3,17	1,90	
— D.	1,938 —	1,830	1,09	
— E.	0,785 —	0,690	0,41	

Faisant agir ces diverses sucrares sur des quantités équivalentes de saccharose pendant le même temps et à la même température, TRIBOT a pu constater que plus on purifie la diastase, moins celle-ci est active, donc *plus la sucrase est riche en MgO, plus son action sur le saccharose est grande*.

Je pense qu'il y a lieu de rapprocher ces faits de ceux obtenus par G. BERTRAND sur le Mn et la laccase. On se trouverait donc en présence d'un phénomène catalytique du même ordre. TRIBOT a, par la suite, démontré que l'influence de la diastase purifiée par des précipitations successives (au nombre de 12), et ne laissant plus qu'un résidu minéral impondérable, tout en étant

très diminuée, n'est pourtant pas entièrement nulle. Ces résultats ne me paraissent pas porter ombrage à l'opinion que le Mg joue dans l'action de la sucrase, un rôle catalytique vrai, ou pour employer le langage de E. SOLVAY, un rôle thermocatalytique.

Les expériences que j'ai effectuées sur le rôle du Mg, dans la vie de *l'Aspergillus niger*, et que j'expose avec détails dans le chapitre suivant, m'ont donné quelques résultats particuliers en faveur de cette conception du rôle catalytique du Mg.

1°) Le liquide de Raulin *sans Mg* est incapable, comme l'a démontré RAULIN, d'assurer le développement normal de *l'Aspergillus* :

Dans un liquide nutritif, *stérilisé*, sans Mg, ensemencé *largement* et mis à l'étuve pendant 4 jours, rien n'a poussé. Or le liquide ne contenait pas, au bout de ce temps, de traces sensibles de sucre interverti.

2°) Additionnant ce même milieu, jusqu'ici stérile, d'une certaine quantité de Mg, on le reporte à l'étuve ; au bout de 24 heures, des centres végétatifs apparaissaient à la surface, et le liquide réduisait très nettement la liqueur cuivrique.

Rapprochant ces résultats de ceux de TRIBOT, ne pourrait-on pas penser que si le champignon doit la possibilité de son développement à son pouvoir de sécréter la sucrase, le magnésium interviendrait en réalité parce qu'il permet au végétal de former cette sucrase ?

En outre, ces résultats pourraient peut-être aussi indiquer que le Mg serait le seul métal vraiment actif dans la sucrase puisque le Fe et Al existaient déjà dans le milieu nutritif, qui sans Mg n'a pu assurer le développement de *l'Aspergillus* et que l'on connaît d'autre part l'indifférence de ce cryptogame pour le Ca (1).

(1) Je compte reprendre prochainement des expériences en rapport avec ces suggestions et plus généralement sur le rôle du Mg dans certaines actions diastasiques. Les essais que j'ai déjà effectués sur les diastases protéolytiques ne m'ont pas encore donné des résultats bien positifs.

D'autres diastases sont également tributaires du Mg puisque, d'après FALK [57], $SO^+ Mg$ active l'action diastasique de la lipase du ricin, la variation de l'activité étant fonction de la concentration saline.

Nous avons vu, dans le précédent chapitre, que le Mg était sans conteste un élément plastique; les exemples que nous venons de signaler dans celui-ci nous permettent d'attribuer au Mg un rôle catalytique.

CHAPITRE III

Toxicité du Magnésium

Première Section

RÉSULTATS ANTÉRIEURS

§ I. — Historique

La notion de la toxicité du Magnésium pour les plantes paraît avoir été formulée pour la première fois en 1814 par DAVY, confirmée ensuite en 1873 par BOEHM et par LIEBENBERG en 1881.

RAUMER [38] constate d'autre part que les phanérogames meurent plus vite dans des solutions de Knop sans calcium, mais renfermant des sels magnésiens, que dans les mêmes solutions sans magnésium. C'est seulement en 1892 que la notion de toxicité du Mg a pris toute sa valeur à la suite des premiers travaux spéciaux de LOEW [97] sur l'importance physiologique du calcium pour les plantes vertes : « Les oxalates solubles et les sels de Mg, écrit-il alors, sont *extrêmement toxiques* pour les plantes ayant besoin de calcium. Ces corps agissent nocivement sur la cellule en déterminant d'importantes modifications du noyau et des corps chlorophylliens ».

Pour expliquer la toxicité des oxalates, Loew pense que ces corps possèdent la propriété d'arracher le Ca de ses combinaisons ; ils détruisent ainsi les composés calciques du noyau (calcium-protéines) et des corpuscules chlorophylliens. L'action nocive du Mg s'exercerait, pour ce même auteur, d'après le processus suivant : le magnésium entrant dans la plante combiné

à un acide fort, peut se substituer au calcium dans les protéines du noyau parce que le calcium, en tant que base forte, s'unit à l'acide fort du sel magnésien ; la capacité d'imbibition étant modifiée, il y a arrêt dans la vie de la plante.

S'il est assez probable que les oxalates solubles soient toxiques pour les plantes ayant besoin de calcium parce qu'ils insolubilisent ce métal, l'idée du remplacement du Ca par le Mg dans les noyaux pour expliquer l'action néfaste du magnésium n'est peut-être pas aussi heureuse. Elle a été vivement critiquée ; j'examinerai plus loin ces critiques.

Non seulement LOEW donne une explication de l'action toxique du Mg pour les plantes vertes, mais il indique le rôle antitoxique du calcium vis-à-vis du magnésium. En outre, il montre qu'il y a réciprocité d'action entre les deux éléments, en ce sens qu'un excès de calcium en l'absence du magnésium peut être préjudiciable à la plante. Cette remarque l'amène à conclure que, dans un substratum donné, il faut que le Ca et le Mg soient fournis à la plante en proportion déterminée, et il appelle *fac-*

teur de chaux le rapport nécessaire $\frac{\text{Ca O}}{\text{Mg O}}$

§ II. — Calcium et Magnésium.

A partir de ce moment, la question de la toxicité du magnésium devenait solidaire de celle de l'utilité du calcium ; aussi presque tous les travaux correspondants qui ont été effectués dans les années suivantes, ont été faits dans le but de déterminer ce facteur aussi bien dans des cultures en pleine terre, que dans des milieux artificiels, solides ou liquides. Cette question a été l'objet d'une discussion approfondie par M^{lle} ROBERT, dans sa thèse sur le rôle physiologique du calcium, et je ne saurais mieux faire que de reproduire quelques-uns des passages de ce travail :

« Les recherches des Japonais Aso [11-14], FURUTA [66], SUZUKI [157], KATAYAMA, KOZAI, DAIKUHARA [52], NAKAMURA, TAKEUCHI [158], ont établi que lorsque le calcium et le magnésium

sont donnés à la plante sous la même forme (tous deux à l'état soit de carbonate, soit de sulfate), le rapport $\frac{\text{Ca O}}{\text{Mg O}}$ doit être égal à 1 dans le cas des céréales, à 2, 3 ou 4 dans le cas des plantes plus feuillées qui demandent davantage de calcium ; ces auteurs ont trouvé par exemple, pour la valeur de ce rapport, 2 pour les crucifères et le maïs, 3 pour les légumineuses, 4 pour le tabac. Si les deux métaux ne sont pas offerts à la plante sous la même forme, le rapport n'est plus le même ; il devient par exemple égal à 30 pour le riz lorsque le calcium est fourni sous la forme de carbonate et le magnésium sous forme de sulfate. »

En 1908, BERNARDINI, CORSO et SINISCALCHI examinant les variations que subit le facteur de chaux chez une plante donnée au moment de sa végétation, arrivent à la conclusion pratique suivante : « L'addition convenable de sels de Ca ou de Mg pourra corriger les effets nuisibles dus à un excès de l'une des deux bases dans le substratum. »

M^{lle} ROBERT cite encore les travaux de WARTHIADI (1911), qui montre l'influence néfaste pour les céréales d'un rapport $\frac{\text{Ca O}}{\text{Mg O}} < 1$;

TRUE et BARTLETT (1912) établissent que pour le pois, le maximum d'absorption a lieu lorsque le rapport moléculaire $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}} = 1$. —

Rappelons enfin que LOEW [108] s'est efforcé lui-même, dans un mémoire récent, de légitimer sa découverte contre les critiques et objections diverses qu'elle avait soulevées.

On voit, par ce rapide exposé, combien a été féconde la doctrine du facteur de chaux ; l'interprétation générale de la toxicité du magnésium nous paraît devoir cependant demeurer indépendante des suggestions introduites par LOEW. Nous avons vu, en effet, que cet auteur, pour interpréter l'action néfaste du Mg sur les végétaux supérieurs, fait intervenir le degré d'affinité du calcium pour les radicaux d'acides forts, ce degré étant supérieur à celui du Mg.

Cette hypothèse conduisait à une explication simple du rôle antitoxique du Ca vis-à-vis du Mg : avec un excès de sel calcique, la substitution du Ca par le Mg dans les « calcium-protéines » devenait impossible, d'après la loi des masses.

Les travaux de BENECKE (1904), d'OSTERHOUT (1906-1912), de MIYAKE (1913) mettant en lumière le rôle antitoxique du calcium non seulement vis-à-vis du Mg, mais encore à l'égard d'autres métaux, constituent une première objection à la théorie de LOEW. M^{lle} ROBERT constatant que le potassium était toxique au même titre que le magnésium pour les végétaux supérieurs et démontrant que le calcium joue d'une façon analogue le rôle d'antitoxique vis-à-vis de ce métal, a pu opposer une critique sérieuse aux suggestions de LOEW.

En effet, on comprend difficilement que le K, dont la basicité est plus forte que celle du Ca, soit toxique tout comme le Mg. Après avoir émis cette critique très judicieuse, M^{lle} ROBERT pousse plus loin ses réflexions. *Rappelant l'inocuité du Mg pour les végétaux inférieurs qui s'oppose à sa grande toxicité pour les plantes supérieures*, elle ajoute : « d'autres métaux, le potassium et l'ammoniaque, entre autres, partagent cette propriété, ce qui s'explique par le fait que les végétaux inférieurs, les champignons en particulier, sont moins sensibles que les plantes supérieures à certaines actions toxiques. »

On ne saurait faire un grief à M^{lle} ROBERT d'avoir insisté sur la *grande toxicité* du Mg pour les végétaux supérieurs, cette opinion étant passée presque à l'état de dogme. Il est curieux, en effet, de constater que presque tous les auteurs qui se sont occupés du rôle du Mg en biologie végétale signalent son action nocive sur les Phanérogames.

Déjà, en 1814, DAVY discutait dans son ouvrage « Elements of agricultural chemistry » l'action défavorable qu'exerce le magnésium sur les récoltes ; « en ajoutant, écrit-il, de la magnésie calcinée dans un solensemencé, les graines ne poussent que d'une manière imparfaite. »

En 1864, après les recherches de WOLF [170], on reconnaît à nouveau la toxicité du Mg; BOEHM et LIEBENBERG, nous l'avons vu plus haut, confirment ce fait.

A. MAYER [1886] mentionne l'infécondité d'un sol riche en Mg.

Plus près de nous G. S. BURLINGHAM [1907], indique que SO^4Mg au-dessus d'une certaine concentration (1) a une action toxique pour la plupart des plantes, mais que le degré de toxicité varie avec le type de plantes et surtout les conditions de culture.

Mc COOL [1913], dans son intéressant mémoire relatant l'action de certaines bases sur la croissance des plantes, indique que, à la même concentration, le sodium et le potassium sont moins toxiques que le magnésium. Le blé résisterait mieux au Mg que le pois.

En 1915, M^{lle} ROBERT soutient, nous l'avons vu, le rôle anti-toxique du Ca vis-à-vis du Mg, élément très toxique, dit-elle, pour les plantes supérieures.

Dans une communication à l'Académie des Sciences (juillet 1917) MAQUENNE et DEMOUSSY signalant que le Mg est moins toxique que le Baryum, reconnaissent, *ipso facto*, la toxicité du premier.

Enfin COUPIN, tout récemment (janvier-février 1920), donne de nombreux détails sur « la nocivité de quelques composés du magnésium à l'égard de diverses plantes ».

Il faut reconnaître pourtant que l'unanimité ne s'est pas faite sur cette action néfaste et que quelques rares auteurs ont vu et souligné l'action favorable que dans certaines limites peut exercer le magnésium. Tout d'abord HEIDEN [1869] est un des premiers à citer des observations dans lesquelles Mg, même sous forme de SO^4Mg a été un bon fertilisant du sol.

BURLINGHAM (1907), après avoir reconnu qu'à la concentration d'environ $\frac{N}{8000}$, SO^4Mg est toxique pour les pois, indique

(1) Voisine de $\frac{N}{8.000}$, N = poids moléculaire en grammes de SO^4Mg .

qu'aux doses inférieures il exerce une action favorable ; la dose indiquée serait même très bonne pour le blé.

Enfin ANDRÉ (1914), dans son traité de Chimie végétale ne peut s'empêcher d'écrire la phrase suivante : « Plusieurs auteurs ont admis que la magnésie seule, en l'absence de chaux est toxique ; *c'est là une conception trop absolue*..... De faibles doses de magnésie possèdent même une action favorable sur le développement de la graine. L'action retardatrice ou mortelle ne s'observe qu'en présence d'un excès de magnésie ».

Presque toutes les expériences que j'ai effectuées m'ont démontré que les partisans de la nocivité du Mg étaient trop exclusifs. Ce métal est, en effet, à partir d'une certaine concentration, très nuisible au développement de la graine ; mais j'indiquerai des doses où l'ion Mg est nettement favorable à l'éclosion et au développement de la gemmule.

Deuxième Section

RECHERCHES PERSONNELLES

I. — ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES VÉGÉTAUX SUPÉRIEURS

§ I. — Technique

La méthode et les moyens de recherche que j'ai utilisés sont ceux que G. BERTRAND a indiqués à ceux de ses élèves qui m'ont précédé dans cette enquête sur le rôle des éléments minéraux en biologie végétale. Je me contenterai donc de donner un court résumé de cette méthode, ne mettant en relief que les modifications de détail que j'ai pu y apporter.

Milieu de culture.

La solution nutritive que j'ai employée est du genre DETMER ; elle a la composition suivante :

	gr.		gr.
Sulfate de calcium.....	0.430	correspondant à	0.100 Ca
Phosphate acide de potassium.....	0.697	—	0.200 K
Nitrate d'ammonium.....	0.500	—	
Alun de potassium.....	0.100	—	0.005 Al
Silicate de potassium.....	0.100		
Sulfate de fer ammoniacal.....	0.0175	—	0.001 Fe
Chlorure de sodium.....	0.050	—	0.020 Na
Sulfate de manganèse.....	0.004	—	0.001 Mn
Iodure de potassium.....	0.001		traces d'iode
Sulfate de zinc.....	0.001		traces de zinc
Eau redistillée.....	1000 ^{cc}		

Le liquide est stérilisé à l'autoclave à 120° pendant 10 minutes et, après refroidissement, versé aseptiquement dans des récipients variables : tubes de 100^{cc} environ (2 cm. 1/2 à 3 cm. de diamètre), flacons à large ouverture d'un litre (comme ceux décrits par JAVILLIER, AGULHON et M^{lle} ROBERT dans leur Thèse), cuvettes rectangulaires de 500^{cc} (15 cm. — 8 cm. 50 et 9 cm.), profondes, en verre. Tous ces récipients étaient d'abord lavés à l'acide chlorhydrique au 1/5 et bouillant, puis rincés à l'eau distillée et finalement à l'eau redistillée (1) jusqu'à ce que le liquide de lavage ne donne pas de louche avec l'azotate d'argent. Les tubes et flacons étaient ensuite obturés par du coton hydrophile et stérilisés à la chaleur sèche.

Il suffisait dès lors de verser le liquide nutritif dans ces récipients et d'y ajouter la dose nécessaire de sulfate de magnésium dissoute au préalable dans la quantité minima d'eau redistillée bouillante.

Les quelques essais que j'ai pu effectuer avec des graines non stérilisées m'ont montré combien les moisissures envahissaient

(1) Eau redistillée sous pression réduite dans un appareil en verre.

rapidement les cultures, surtout celles qui étaient riches en Mg. Dans ces dernières, l'envahissement était tel que la germination de la graine était arrêtée au bout du troisième jour. J'ai donc, dans toutes les expériences que je vais relater, employé des graines stérilisées. En utilisant la méthode de stérilisation de M^{lle} ROBERT, je n'ai presque pas eu de déchet. Les graines sont agitées pendant un quart d'heure avec du sable et de l'eau stérile, puis plongées pendant cinq minutes dans une solution de sublimé à 1 o/oo ; enfin, on les lave 4 à 5 fois dans de l'eau stérile.

Les graines sont alors mises à germer dans des boîtes de Pétri, sur du coton hydrophile imprégné d'eau redistillée, le tout étant stérilisé au préalable. Il suffit alors de transporter aseptiquement sur le milieu nutritif les graines ayant une petite racine de 1 cm. environ de longueur et on les dispose sur une petite boucle en verre en ayant soin de faire plonger la racine de quelques millimètres dans le liquide nutritif. Ces boucles en verre étaient terminées par un crochet en verre, qui permettait de les maintenir au-dessus de la surface libre du liquide. Je mettais une de ces boucles par tube ou trois par flacon.

Lorsque je cultivais dans les cuvettes, le dispositif changeait légèrement. Je plaçais, à quelques millimètres au-dessus du liquide nourricier, une double gaze hydrophile bien tendue et fortement fixée aux bords de la cuvette par des agrafes. Je pouvais ainsi mettre une dizaine de graines par récipient. La gaze avait été au préalable lavée dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique et ensuite à l'eau redistillée bouillante.

Pour empêcher l'action de la lumière sur les racines, les tubes sont placés dans une boîte en bois rectangulaire peinte en noir, dans laquelle sont réservées des places pour chaque tube ; les flacons et les cuvettes sont entourés d'une boîte en carton ondulé.

Les expériences sont arrêtées au moment où, dans l'un des lots, les plantules sont mortes.

DATES	Mg PAR LITRE EN MILLIGRAMMES											
	Eau redistillée		0		50		100		200		500	
	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige
	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m	m./m
1 ^{er} jour.....	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0
3 ^e —	25	0	15	0	10	0	5	0	15	0	10	0
4 ^e —	40	0	30	7	25	0	18	5	30	5	28	10
6 ^e —	45	10	50	15	45	8	38	10	50	20	35	25
9 ^e —	50	20	70	35	75	35	80	50	75	60	55	55
11 ^e —	50	20	95	50	100	55	85	65	80	80	70	80
13 ^e —	70	20	110	70	115	70	95	95	80	120	80	120
16 ^e —	70	25	130	130	140	130	130	135	85	165	100	120
25 ^e —	70	25	130	170	150	170	160	160	100	220	110	120

§ II. — Expériences sur le Pois (*Pisum sativum*)

J'ai cultivé les pois soit en tubes (3 tubes par dose) ou en flacon (3 graines par flacon) et en utilisant le milieu nutritif indiqué avec ou sans calcium. Les expériences ont été faites également avec de l'eau redistillée additionnée seulement de $\text{SO}^4 \text{Mg}$. Graines et liquides avaient été stérilisés au préalable.

A) LIQUIDE NUTRITIF COMPLET.

J'ai suivi pas à pas l'évolution de la plantule, en mesurant sur le tube aussi exactement que possible la longueur de la racine et de la tige.

Voir tableau p. 99.

Au 26^{me} jour les plantules élevées dans l'eau redistillée étaient mortes, ainsi que celles ayant vécu dans le milieu le plus fortement magnésien. La racine principale des plantes de ce dernier milieu était beaucoup plus épaisse que celle des autres milieux et n'était pas effilée à son extrémité.

En se reportant à la dernière colonne on constatera que la dose de 1 gr. d'ion Mg par litre de liquide nutritif est nettement toxique pour la racine ; c'est dans ce milieu que cet organe se développe le plus lentement, mais, par contre, c'est avec cette dose de Mg que la tigelle trouve du 4^{me} au 11^{me} jour, le développement le plus satisfaisant. D'ailleurs on remarquera que c'est dans les trois dernières colonnes, c'est-à-dire dans les milieux les plus riches en magnésium, que la tigelle semble trouver son maximum d'activité.

Comparons maintenant les colonnes II, III, IV, on voit d'abord que sans Mg dans le milieu, le pois s'est néanmoins développé ; il a vécu aux dépens du Mg des réserves de la graine (colonne II) ; ensuite, qu'une faible dose de ce métal $\left(\frac{5}{100.000} \text{ et } \frac{1}{10.000} \right)$

PLANCHE I.



Développement du Pois dans un milieu nutritif complet
(25° jour)

{De gauche à droite, échantillons correspondant à chacune des 7 colonnes
du tableau analytique).

n'est nullement toxique pour la racine ; elle se développe au contraire bien mieux que dans le milieu privé de Mg et que dans l'eau redistillée.

Enfin les chiffres obtenus le 23^{me} jour de culture nous indiquent nettement qu'il existe une proportion déterminée de magnésium donnant un maximum de développement à la racine ; et que c'est à une dose supérieure à celle-ci que l'on trouve un maximum d'effet utile pour la tige.

En effet, le plus grand développement de la racine est atteint à la dilution de 1/10.000 ; la dose de 2/10.000 est déjà nettement toxique pour cet organe ; la tige possède une longueur maxima avec une proportion égale à 5/10.000 et enfin à 1/1000 le magnésium est toxique pour toute la plante. (Voir Pl. I).

B. -- LIQUIDE NUTRITIF SANS CALCIUM

Les mêmes expériences ayant été reprises avec un milieu nutritif identique au précédent, mais sans calcium, j'ai pu observer qu'en l'absence de cet ion, le Mg est très rapidement toxique pour la racine, il a cependant toujours une action favorable sur le développement de la tige pour des doses même relativement élevées.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE : 12 JOURS. — (Temp. moy. 13-15°)

Mg par litre en m/mgr.	en millimètres		
	Racine	Tige	Long. totale
Eau redistillée.....	35	5	40
Milieu nutritif sans Mg.....	55	20	75
— avec 50 —	50	15	65
— — 100 —	40	20	60
— — 500 —	35	20	55
— — 1000 —	20	30	50

C. — SOLUTION PURE DE SULFATE DE MAGNÉSIUM

Pour bien me rendre compte de cette action curieuse du Mg, j'ai cultivé des pois sur des solutions pures de SO_4Mg , à des doses assez élevées. J'ai encore pu vérifier (soit en flacons, soit en tubes) que le magnésium seul était rapidement toxique pour la racine, mais qu'il avait un effet utile sur la tige, même à des doses élevées, comme dans le cas précédent.

Température moyenne 12°.

DATES	EAU REDISTILLÉE	Mg PAR LITRE EN MILLIGRAMMES							
				200		500		1000	
		Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige
		$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$
1 ^{er} jour....	10	0	10	0	10	0	10	0	
3 ^e —	15	0	14	0	15	0	15	0	
4 ^e —	20	0	18	0	18	0	16	0	
6 ^e —	25	0	25	naiss.	18	0	16	0	
8 ^e —	27	naiss.	25	5	18	naiss.	20	naiss.	
10 ^e —	32	—	30	5	20	5	20	5	
12 ^e —	35	3	30	5	20	5	20	5	
14 ^e —	40	3	30	5	20	10	20	5	
17 ^e —	40	5	35	6	20	10	20	10	
20 ^e —	55	5	40	8	20	14	20	10	

Cette dernière série d'expériences m'a permis, en outre, de constater beaucoup plus nettement que dans les précédentes, le trouble apporté au géotropisme par des doses élevées de Mg. Les racines, après s'être enfoncées de quelques centimètres dans le liquide, remontent à la surface et ne se développent que dans le sens horizontal. Je reviendrai sur ce détail avec le Lupin, qui me paraît être très sensible à l'action du Mg, et chez qui ce phénomène a été beaucoup plus net que chez le pois ou autres graines examinées.

D. — ACTION DU MAGNÉSIUM MÉTALLIQUE

Pour soustraire la plante à l'action que peut apporter avec lui l'ion électro-négatif combiné au Mg dans les combinaisons

PLANCHE II.



Action du magnésium métallique sur le Pois

(De gauche à droite, échantillons correspondant à chacun des quatre milieux de culture).

salines, je voulais essayer de cultiver les pois dans des solutions contenant du Mg colloïdal. N'ayant pu me procurer ce colloïde et ayant moi-même essayé, en vain, de le préparer, j'ai cultivé des graines de pois dans de l'eau distillée additionnée d'un fragment de fil de Mg métallique (1)..

La culture a été faite en tubes.

Durée de l'expérience = 15 jours.

Mg en milligrammes par tube	En millimètres		
	Rac.	Tige	L. totale
—	—	—	—
Eau redistillée.	70	20	90
— + 10	30	20	50
— + 30. ...	20	30	50
— + 50. ...	25	25	50

Le Mg, sous sa forme la plus simple, est donc toxique pour la racine, mais il a toujours une action favorable sur la tige.

Le trouble géotropique provoqué par Mg est ici très net. Dans les milieux contenant du Mg, les racines remontaient nettement vers la surface du liquide, après une immersion de quelques millimètres. (Voir Pl. II).

§ III. — **Expériences sur le Lupin** (*Lupinus albus*)

Les cultures ont été faites dans le milieu nutritif complet additionné de doses croissantes de Mg à l'état de sulfate. Les chiffres indiqués sont la moyenne de trois plantes.

(1) La toxicité relative des métaux purs en contact avec l'eau sur les racines des Phanérogames a été étudiée de près par COPELAND et KAHLENBERG [Cf. Czapek, Biochimie, II, p. 905], mais les spéculations concernant les rapports éventuels de la toxicité avec le poids atomique n'ont pas encore abouti à des résultats bien positifs.

DATES	EAU REDISTILLÉE		Mg PAR LITRE EN MILLIGRAMMES									
			0		50		200		500		1000	
	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige	Racine	Tige
1 ^{er} jour	nais.	0	nais.	0	nais.	0	nais.	0	nais.	0	nais.	0
3 ^e —	18	0	23	0	48	0	20	0	18	0	12	0
8 ^e —	35	nais.	40	nais.	35	nais.	30	nais.	38	20	30	nais.
12 ^e —	50	32	55	50	50	43	38	47	50	90	44	48
18 ^e —	55	52	70	77	78	78	56	97	60	140	44	70

De ce tableau se dégagent les conclusions suivantes :

1° Le magnésium, à faible dose (30 milligr. o/oo), est utile au développement de la plante entière (Voir colonnes II et III).

2° L'action toxique sur la racine ne se fait sentir qu'au-delà de cette dose, mais l'ion Mg continue à être utile au développement de la tige ; le maximum d'utilité est donné à la dose de 500 milligr. par litre, c'est-à-dire tout comme pour le pois à la dilution de 5/10.000. De même à 1/1000 le Mg est nettement toxique pour le Lupin. (Voir Pl. III).

En cultivant des graines de Lupin dans des flacons, j'ai pu constater combien le trouble géotropique était net avec ce végétal. A la dose de 200 milligr. o/oo (solution 2/10.000), solution légèrement toxique pour la racine, mais favorable au développement de la tige, les racines, dès le troisième jour, ne poussaient que dans le sens horizontal. Frappé de ce fait, j'ai voulu le vérifier en cultivant des graines de Lupin sur des cuvettes cylindriques (15 cm.-8 cm. 50 et 9 cm. de profond.) dont j'ai parlé dans la technique.

A la dose indiquée, sur sept graines mises en expérience, six ont eu des racines développées dans le sens horizontal. Une seule a plongé verticalement, c'était, il est vrai, celle qui était le plus près des parois du vase (V. plus loin p. 106). (Voir Pl. IV).

PLANCHE III.



Développement du Lupin dans un milieu nutritif complet
(15^e jour)

(De gauche à droite, chacun des couples de tubes, 1 à 6, correspond à l'un des milieux nutritifs du tableau analytique).

PLANCHE IV.



Déviation du géotropisme de la racine de Lupin
dans des milieux relativement peu riches en magnésium

§ IV. — **Expériences sur le Maïs** (*Zea mays*).

Les cultures ont été faites avec le milieu nutritif complet, dans les vases rectangulaires, chaque vase renfermant une dizaine de graines. Au bout du septième jour, il a été impossible de mesurer la longueur des racines, celles-ci, même dans le milieu fortement magnésien, étant assez longues et enchevêtrées ; le trouble géotropique était encore assez marqué.

DATES	EAU REDISTILLÉE		Mg PAR LITRE EN MILLIGRAMMES							
			0		200		500		1000	
	Rac.	Tige	Rac.	Tige	Rac.	Tige	Rac.	Tige	Rac.	Tige
1 ^{er} jour	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0
3 ^e —	15	0	30	10	20	0	10	0	5	0
7 ^e —	50	15	65	25	80	60	50	25	40	30
11 ^e —	»	90	»	110	»	150	»	140	»	100
30 ^e —	»	*	»	150	»	150	»	250	»	200

On voit donc confirmé à nouveau que le Mg n'est pas immédiatement toxique pour la racine (résultats du 7^e jour) et que pour le maïs il a encore sur la tige un maximum d'effet utile à la dose de 500 milligr. o/oo, c'est-à-dire à une dilution de 5/10.000 comme pour le Pois et le Lupin.

 § 5. — **Conclusions**

Trois faits me paraissent mis en relief par les expériences précédentes, à savoir :

1^o) A des concentrations inférieures à 1/10.000 le Mg favorise le développement de la racine et de la tige des plantes étudiées ;

2^o) L'action toxique de ce métal sur la racine ne se fait sentir qu'à des doses supérieures à 1/10.000 ;

3^o) Mais une dose toxique pour la racine peut être, au contraire, d'un effet utile sur la tige. Ainsi pour les concentrations

supérieures à 1/10.000 et jusqu'à celle incluse de 5/10.000, le phénomène est très net; chez le pois, alors que les racines présentent pour ces doses extrêmes une différence de 50 mm., c'est-à-dire qu'elles passent de 160 mm. à 110 mm., les tiges augmentent de 55 mm., en passant de 160 mm. à 225 mm.; pour le Lupin la diminution de longueur de la racine est de 18 mm. (78 à 60), l'augmentation pour la tige est de 62 mm. (78 à 140), pour le maïs les tiges présentent une différence encore plus marquée : 100 mm. (150 à 250).

Le trouble dans le géotropisme apporté par le Mg, surtout chez les racines du Lupin, est assez curieux. Déjà à la dose de 2/10.000 les racines de Lupin ne se développent que dans le sens horizontal. La seule racine qui ait plongé dans le liquide est un cas isolé et ne peut légitimer une objection sérieuse à ce phénomène; d'abord parce qu'elle ne représente qu'un cas sur sept et ensuite parce que, je pense, elle a bénéficié de sa situation dans un angle du récipient, tout contre le bord du verre.

On sait, d'après MAQUENNE et DEMOUSSY [111], que les verres cèdent du calcium en quantité infinitésimale, il est vrai, mais suffisante pour être sensible sur le développement de la graine. Il se pourrait que la graine du Lupin ait puisé du calcium au verre, lequel a favorisé le développement normal de la racine.

La question de la déviation du géotropisme avait d'ailleurs été envisagée par certains auteurs. BEAUVERIE [16], en particulier, veut voir dans ce phénomène l'action d'une différence de pression osmotique entre les liquides nutritifs et les liquides cellulaires. Il observe qu'avec des haricots, des pois, des lupins, du maïs, dans l'eau ordinaire, les racines paraissent fuir ce milieu « assez défavorable pour que le géotropisme soit contrebalancé ».

Si la concentration augmente faiblement, les racines s'enfoncent sensiblement dans le liquide, mais elles s'enroulent; dans des solutions fortement concentrées (liquides de Knop additionnés de doses croissantes de Na Cl), la racine s'enfonce alors profondément.

C'est justement le contraire que j'ai observé ; on a vu qu'avec des liquides nutritifs, additionnés de doses croissantes de SO_4Mg , la racine est de plus en plus troublée dans son géotropisme positif.

N'y-a-t-il donc pas lieu de conclure que le Mg, à partir des doses toxiques, a une action spécifique sur la racine ?

II. — ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES VÉGÉTAUX INFÉRIEURS

§I. — Technique

Tout comme dans la technique utilisée pour la recherche du Mg chez les végétaux supérieurs, j'ai suivi les moyens indiqués par G. BERTRAND à ses élèves.

Le milieu nutritif employé est le liquide de Raulin, modifié par M^{lle} ROBERT, avec des produits purifiés par moi-même, par deux recristallisations successives dans de l'eau redistillée (1).

Le sucre a été également purifié, de la façon suivante :

On dissout 1 kg. de sucre dans 500^{cc} d'eau pure. A cette dissolution on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à odeur franche puis 5^{cc} d'oxalate d'ammoniaque à 1/20. On porte au bain-marie à 6 heures et enfin à l'étuve réglée à 35° pendant 2 à 3 jours. Au bout de ce temps on ajoute 5^{cc} d'ammoniaque et 5^{cc} d'une dissolution de phosphate de soude à 1/15. On abandonne à la température du laboratoire pendant 24 heures. On filtre au bout de ce temps sur Berzélius (lavé au préalable à l'acide chlorhydrique dilué à 1/250 et à l'eau redistillée) et sur matras taré. On ajoute au liquide un litre d'alcool, on amorce avec un cristal et on abandonne dans une pièce froide. Les cristaux sont égouttés, lavés à l'alcool à 90° et pesés. Avec ce sucre on fait un sirop titré.

Les cultures ont été faites dans des récipients en verre cylindriques, de 14 cm. de diamètre sur 7 cm. 5 de profondeur, fermés

(1) Sauf le silicate de potassium.

par un couvercle en verre maintenu par des agrafes un peu au-dessus du vase pour permettre l'accès de l'air, tout en mettant les cultures presque complètement à l'abri d'une contamination étrangère possible.

Je rappelle la constitution du liquide employé par M^{lle} ROBERT.

Eau.....	1000 ^{cc}
Sucre purifié.....	46 ^{gr} 6
Bitartrate de potassium.....	3,33
Nitrate d'ammonium.....	2,66
Phosphate d'ammonium.....	0,40
Sulfate d'ammonium.....	0,155
Sulfate de zinc.....	0,046
Alun de fer et d'ammoniaque.....	0,081
Silicate de potassium.....	0,046

Je versais dans chaque récipient 250^{cc} de liquide, plus la dose voulue de SO⁴ Mg et on stérilisait le tout à l'autoclave à 120° ; après refroidissement, j'ensemençais avec des conidies provenant d'une culture d'*Aspergillus niger* et portais à l'étuve réglée à 33°.

Au moment de la sporulation, c'est-à-dire 4 à 5 jours après, les mycéliums étaient lavés, séchés et pesés.

§ II. — Expériences sur l'*Aspergillus niger*

Nous avons vu, dans la première partie, que RAULIN avait établi la nécessité du magnésium pour assurer la vie de l'*Aspergillus niger*, mais sans assigner pourtant à ce métal le rôle indispensable qu'il joue dans le développement de cette mucédinée. CUGINI montra, quelques années après, combien le magnésium était utile à diverses moisissures ; MOLISCH et BENECKE donnèrent des résultats conformes aux précédents. Enfin, en 1913, JAVILLIER écrivait, à propos de ses essais de substitution du glucinium au zinc pour la culture du *Sterigmatocystis nigra* la phrase caractéristique suivante : « le glucinium n'a pu remplacer le magnésium ; ce dernier est un aliment rigoureusement

indispensable ». J'ai pu, à mon tour, me rendre compte de la vérité de ce propos, et cela par deux moyens, l'un négatif, l'autre positif.

1° *Sans magnésium*, l'*Aspergillus* ne se développe pas. J'ai mis à cultiver quatre récipients, l'un sans Mg, trois autres avec des doses croissantes de Mg. Voici les observations que j'ai pu recueillir :

DILUTION DU Mg	HEURES D'ÉTUVE				
	12	24	48	72	96
I. 0	Néant	Néant	Néant	Néant	Néant
II. $\frac{1}{10,000}$	Quelques ilots de mycélium	Développemen- net en circon- férence contre les parois	Comme la veille	Développement en circonférence plus abondant Quelques ilots au milieu	Comme la veille
III. $\frac{5}{10,000}$	Idem mais ilots plus nombreux	Idem mais plus abondant	Idem	Toute la surface envahie (Sporulation)	Toute la surface envahie
IV. $\frac{1}{1000}$	Idem	Idem	Sporula- tion débu- tante	Idem mais développe- ment moins net	Comme la veille

De cette expérience il résulte nettement que, sans Mg, l'*Aspergillus* ne peut se développer. Restait à examiner si l'introduction de Mg dans un milieu privé de ce métal et dans lequel l'*Aspergillus* n'avait pu se développer, assurait la vie à ce champignon.

2° *L'introduction de faibles proportions de magnésium à un milieu stérile pour l'Aspergillus provoque le développement de celui-ci.*

Dans quatre récipients, selon la technique décrite, j'ai placé 250^{cc} de liquide nutritif sans Mg, j'aiensemencé très large-ment et mis à l'étuve à 33° pendant quatre jours ; au bout de

ce temps, j'ai ajouté aseptiquement des doses croissantes de solution stérilisée de $\text{SO}^4 \text{Mg}$.

Voici les résultats :

	Mg	4 JOURS D'ÉTUVE	Ajouté Mg	4 JOURS SUPPL. D'ÉTUVE
I	0	Néant	0	Néant
II	0	—	$\frac{1}{100.000}$	Quelques points végétatifs
III	0	—	$\frac{5}{100.000}$	1/4 de surface couverte de mycélium (Sporulation)
IV	0	—	$\frac{1}{10.000}$	Surface libre envahie

Le magnésium est donc bien *indispensable* pour assurer les fonctions vitales de l'*Aspergillus niger*.

On a souvent écrit que le Mg était inoffensif pour les cryptogames, et opposé volontiers l'inocuité de ce métal pour ces végétaux, à sa toxicité pour les Phanérogames. J'ai cultivé l'*Aspergillus* dans toute une série de récipients contenant des proportions croissantes de $\text{SO}^4 \text{Mg}$. Voici mes résultats, au bout de quatre jours d'étuve : (voir tableau page 441).

Le magnésium est donc toxique pour l'*Aspergillus* à la dilution de 1/1000. Le maximum de développement correspond à 5/10.000. Ces faits sont frappants : ils démontrent que le *Mg agit d'une façon analogue, aux mêmes doses, sur les végétaux inférieurs et supérieurs* (abstraction faite pour ceux-ci de l'action spécifique sur la racine). Il faut noter en outre que, pour un développement *normal*, une assez notable proportion de Mg est indispensable. La dilution de 1/100.000 paraît être la limite inférieure pour obtenir une culture normale.

§ III. — Expériences sur les ferments du Képhir

On a répété bien souvent que le Mg était favorable à tous les organismes végétaux inférieurs. Si cela était, les grains de Képhir, qui sont comme on sait le résultat d'une association

DILUTION du Mg	OBSERVATIONS	POIDS SEC	CENDRES	Mg FIXÉ (en mmgr.)
0	Néant	»	»	»
1 <u>1.000.000</u>	Quelques rares irradiations mycéliennes transparentes	»	»	»
5 <u>1.000.000</u>	<i>Idem</i>	»	»	»
7 <u>1.000.000</u>	Quelques îlots de mycélium blancs et opaques	»	»	»
1 <u>100.000</u>	<i>Idem</i> , mais plus abondants	»	»	»
2 <u>100.000</u>	Quelques plages de mycélium recouvrant la moitié de la surface du liquide	1 gr. 987	0 gr. 087	0 mmgr. 992
4 <u>100.000</u>	Surface toute envahie	3 gr. 700	0 gr. 170	2 mmgr. 48
1 <u>10.000</u>	<i>Idem</i> . Sporulation abondante	3 gr. 965	0 gr. 190	8 mmgr.
5 <u>10.000</u>	Sporulation très abondante	4 gr. 662	0 gr. 212	12 mmgr. 4
1 <u>1000</u>	Mycélium seulement sur le pourtour	2 gr. 955	0 gr. 155	10 mmgr. 8
5 <u>1000</u>	<i>Idem</i> , mais filaments sporifères plus longs que les précédents	2 gr. 410	0 gr. 325	45 mmgr. 6

cryptogamique (1), devraient être singulièrement bien influencés par le Mg. C'est dans ce but que j'ai voulu examiner l'action du SO^4Mg sur la fermentation képhyrienne.

Dans des vases coniques, je verse 50° de lait centrifugé additionné de doses croissantes de SO^4Mg . On stérilise à l'autoclave à 110°. Après refroidissement, j'ensemence chaque récipient avec une même proportion de grains de Képhir. On porte à l'étuve à 29°. Je dose chaque jour l'acide lactique formé à l'aide de la méthode décrite par G. BERTRAND et WEISVEILLER dans leur étude magistrale sur le ferment bulgare. Je dois noter ici que pour des doses de Mg supérieures à 100 milligr. par litre le lait se caillait pendant la stérilisation, aussi ai-je opéré également avec du lait stérilisé au préalable et additionné après refroidissement d'une solution stérilisée et titrée de SO^4Mg , ce qui évitait ainsi la coagulation. Dans les deux cas j'ai obtenu des résultats à allure identique.

Mg par litre en milligrammes	ACIDITÉ TOTALE (en grammes)		
	24 Hs	48 Hs	72 Hs
0	0,972 ‰	1,224 ‰	1,47 ‰
100	0,918 —	1,134 —	1,29 —
500	0,936 —	1,242 —	1,44 —
1000	0,882 —	1,29 —	1,65 —
5000	1,08 —	1,25 —	1,35 —

On voit que le Mg n'a qu'une faible action sur la production d'acide lactique dans la fermentation képhyrienne; il faut utiliser des doses élevées de SO^4Mg pour avoir un petit surcroît de pro-

(1) D'après M. de FREUDENREICH le Képhir aurait la composition suivante :

1. *Saccharomyces Kephyr*
2. *Streptocoque a*
3. *Streptocoque b*
4. *Bacillus caucasicus*.

Le *Bacillus caucasicus* est encore appelé quelquefois *Dispora caucasicus*.

duction d'acide ; les doses inférieures à 1/1000 semblent au contraire retarder légèrement cette formation. Voulant en outre examiner si, par un contact prolongé, les micro-organismes du Képhir ne subissaient pas d'altération en présence du Mg, j'ai opéré de la façon suivante :

J'ensemence avec une même quantité de grains de Képhir trois récipients contenant du lait stérilisé, le 2^{me} et le 3^{me} flacon contenant respectivement une dose de Mg (à l'état de sulfate) correspondant à 100 ^{m/mg} pour ‰ et 1 gr. ‰. On porte à l'étuve à 29° pendant deux jours. Au bout de ce temps les grains de Képhir sont recueillis aseptiquement et plongés dans de nouveaux récipients préparés tout comme précédemment, et de façon que chaque lot de grains de Képhir se trouve à nouveau dans les mêmes conditions de milieu.

Ces opérations sont répétées pendant 15 jours. A ce moment chaque lot de semence est divisé en deux parts : une première qui sert à ensemençer un lait normal et la deuxième qui est fixée (1) et incluse dans la paraffine.

Dans le même lait, les différents grains de Képhir ont donné les résultats suivants :

	Képhir traité par Mg par litre en mmgr.	Acidité totale (3 jours d'étuve)
I	0	1 gr. 080 ‰
II	100	1 gr. 152 »
III	1000	1 gr. 180 »

Le magnésium ne communique donc qu'une légère activité aux microorganismes du Képhir au point de vue de la production d'acide lactique.

L'examen histologique (2) n'a révélé aucune différence bien saillante entre les différents lots : le *Saccharomyces Kephyr*

(1) Méthode Duboscq-Brasil in *Technique histologique*, par Vialleton. Doin, Edit., Paris.

(2) Je remercie vivement M. JUILLET, professeur-agrégé à la Faculté de Pharmacie de Montpellier, pour son obligeante assistance.

devient légèrement plus volumineux dans les milieux fortement magnésiens, tandis que le *Bacillus caucasicus* ne paraît pas être morphologiquement modifié. On pourrait peut-être noteraussi, que dans les milieux pauvres en magnésium le *Bacillus* paraît être plus abondant que dans les milieux riches en ce métal.

Le tableau suivant montre que le magnésium devient également toxique pour les ferments du képhir à partir d'une dose relativement élevée. Cette action toxique n'est que très légère.

Mg par litre en grammes	Acidité totale (3 jours d'étuve)
0	1 gr. 310 ‰
1	1 gr. 48 »
5	1 gr. 008 »
10	0 gr. 99 »

III. — CONCLUSIONS DE CES RECHERCHES.

De l'ensemble des résultats précédents il semble se dégager les faits suivants :

1° Les Phanérogames étudiées sont sensibles à l'action du magnésium.

Les faibles dilutions jusqu'à 1/10.000 sont utiles au développement de la plante entière. Les dilutions supérieures à 1/10.000 sont toxiques pour la racine, mais à 5/10.000 le Mg est très favorable au développement de la tige.

L'action toxique pour toute la plante est nette à 1/1.000.

2° L'*Aspergillus* a besoin d'une teneur assez élevée en Mg pour atteindre un développement normal; la dose de 10 milligr. pour 1.000 est un minimum; mais le Mg est toxique à 1 gr. pour 1000, tout comme pour les Phanérogames expérimentées.

3° Les microorganismes du Képhir montrent, à l'égard de la production de l'acide lactique, un léger accroissement d'activité avec des doses élevées de $\text{SO}_4 \text{Mg}$ (à partir de 1 gr. pour 1000); au delà de 5 pour 1000, le magnésium est toxique.

La question de la toxicité du magnésium se pose donc tout autrement qu'on pouvait le prévoir d'après les travaux analysés au début de ce chapitre.

Il ne convient pas, semble-t-il, de parler exclusivement de la nocivité du magnésium pour les plantes supérieures; on risque trop de laisser dans l'esprit du lecteur l'impression que ce métal est toujours nuisible au développement du végétal. Si son comportement réel, aux faibles concentrations, avait été connu au siècle dernier, on l'aurait sans doute assimilé alors à ces substances « accidentelles et toxiques capables de produire une excitation de la croissance lorsque leur concentration devient inférieure à celle qui détermine les effets nuisibles ». (M^{lle} ROBERT. Thèse Paris, p. 7.)

Mais ces substances, existent-elles réellement? On sait que BRACONNOT, en 1845, avait suggéré l'idée que les poisons, aux doses minimes, exercent positivement un effet *stimulatif*. Vers 1885 encore, dans un travail sur les poisons de la levure, SCHULTZ admet aussi que les toxiques les plus énergiques, en dilution suffisante, provoquent une accentuation de certaines fonctions vitales. Dans ces circonstances, on pourrait, sans doute, avec VANDERVELDE (1903), appeler *point critique de la solution toxique*, la concentration à partir de laquelle les effets toxiques se font sentir. On sait, d'autre part, que l'influence nocive de l'argent, sur l'*Aspergillus niger*, se manifeste jusqu'à la dilution de $\frac{M}{10^6}$; G. BERTRAND a recherché l'action de doses

de plus en plus faibles jusqu'à $\frac{M}{10^{22}}$; or, dans ces dernières conditions, l'argent s'est montré inactif; au-dessous du « point critique », l'argent se comporte donc, à l'égard de l'*Aspergillus*,

comme un corps indifférent ou inerte ; la nocivité s'établit d'emblée, sans stade stimulatif préalable.

Le magnésium se comporte tout autrement ; élément chimique indispensable à tous les végétaux, aux phanérogames comme aux cryptogames, il possède, *comme les autres éléments minéraux nécessaires ou utiles*, un SEUIL DE TOXICITÉ (1) au delà duquel il est nocif, en deçà duquel il favorise le développement de la plante. Le magnésium possède aussi un seuil de toxicité différent selon que l'on examine le développement de la racine ou de la tige.

(1) Je préfère remplacer l'expression de VANDERVELDE par celle de *seuil de toxicité*, le terme de point critique étant réservé aux changements d'état des corps.

CHAPITRE IV

Applications agronomiques

Dans une intéressante discussion, inspirée par les découvertes de G. BERTRAND sur les applications agronomiques du manganèse, AGULHON [1], souligne l'insuffisance de la pratique agricole courante, lorsqu'elle se réduit à l'utilisation des « engrais chimiques purs. »

A côté des diverses sortes d'engrais susceptibles de rendre à la terre les éléments *plastiques*, azote, phosphore, etc., il convient aussi d'envisager l'emploi des engrais dits « *catalytiques* », selon l'heureuse expression de G. BERTRAND, parce qu'ils sont chargés de restituer au sol un de ces *infinitement petits chimiques minéraux* dont ce savant a si fortement souligné l'importance physiologique.

Ainsi posée, la question pourrait être considérée comme relativement simple ; elle paraît, au contraire, comme devant être très difficile à résoudre dans la pratique et pour deux raisons principales, qui ne sont pas d'ailleurs sans relations l'une avec l'autre : si, d'une part, les corps dont il s'agit exercent leur influence favorable à dose extrêmement faible, on peut concevoir, avec JAVILLIER, que « le sol en doive toujours contenir plus qu'il ne faut pour les besoins du végétal ». Si, d'autre part, il s'agit d'un élément chimique doué d'une activité physiologique à modalités diverses, possédant, par exemple, un rôle plastique incontestable, associé à un pouvoir catalytique avéré, comme pour le calcium, le magnésium, etc..., comment devra se faire au point de vue didactique, le départ, entre les résultats collectifs d'une opération agricole d'amendement, plus ou moins strictement orientée dans le sens d'une enquête scientifique.

Certes la méthode expérimentale a fait ses preuves, et de brillants résultats ont été déjà obtenus, pour le manganèse, le bore, par exemple, aussi bien dans la grande culture sur le terrain, que dans les récipients de laboratoire. Mais nombreux sont encore les éléments, dont l'emploi judicieux en agriculture demandera des années d'expérimentation.

Le magnésium est dans ce cas, en raison de son comportement spécial, c'est-à-dire de son rôle simultanément plastique et catalytique et de sa toxicité.

On ne saurait d'ailleurs attendre un résultat pratique réellement avantageux de pures expériences de laboratoire. Par exemple, dans celles de H. COUPIN (1920), les concentrations employées sont énormément supérieures à celles qui pourraient avoir une signification agricole (1).

En fait, la question de l'emploi des engrais magnésiens est demeurée jusqu'à présent assez obscure, et pour des raisons probablement diverses.

Tout d'abord, du point de vue purement empirique de la pratique agricole, on admettait généralement que les terres arables contiennent normalement assez de magnésium pour les exigences des récoltes.

D'autre part, il est certain que jusqu'à ces derniers temps, l'*engrais magnésien* authentique, véritablement digne de ce nom, c'est-à-dire une forme pratique et efficace du Mg à ajouter au sol, ne paraissait pas avoir été découvert ; les essais tentés à diverses époques avec différents sels magnésiens n'avaient pu fournir tout au plus que des résultats incomplets ou irréguliers, sinon franchement défavorables.

Les travaux de Loew et de son école ont entraîné un changement profond dans l'énoncé du problème de l'utilisation rationnelle des engrais magnésiens. Comme l'écrivait tout récemment H. LAGATU [91] « le problème agricole est actuellement can-

(1) Les expériences personnelles relatées dans les pages précédentes de notre Mémoire sont, au contraire, tout à fait en rapport avec les dilutions habituelles du Mg dans les solutions naturelles.

tonné, non pas dans l'influence engrais de la magnésie employée seule, mais de l'influence *simultanée* de la magnésie et de la chaux..... *la question de la magnésie seule comme engrais ne se pose donc plus.....* la seule question qui subsiste c'est, pour la culture intensive, *l'établissement d'une alimentation simultanée convenable des végétaux en chaux et en magnésie* ».

Cette argumentation, tirée de la théorie de LOEW, paraît actuellement susceptible de fournir le meilleur fil conducteur dans la recherche des applications pratiques du Mg dans la grande culture (1).

Si l'on tient compte, d'autre part, des arguments d'ordre économique, c'est-à-dire de la nécessité de s'adresser à une substance relativement abondante et pas trop coûteuse, on est conduit à envisager l'utilisation des mélanges calcaréo-magnésiens naturels, et en particulier de la dolomie dont nous avons reconnu la fréquence dans la série sédimentaire.

Seulement, la dolomie naturelle est pratiquement inutilisable, en raison de son insolubilité presque absolue.

Voilà pourquoi on s'est bientôt préoccupé de remédier à cet inconvénient, en incorporant au sol arable non point la dolomie proprement dite, mais le produit industriel issu de sa calcination, la *dolomagnésie*, dérivée de la dolomie comme la chaux vive du calcaire.

Nous n'entrerons pas dans le détail technique de cette méthode, dont le caractère incontestablement rationnel doit seul ici retenir notre attention. Les praticiens paraissent d'ailleurs en mesure de nous renseigner, dès maintenant, sur l'efficacité de cette opération ; d'après H. LAGATU « dans les cas les plus nombreux et pour les cultures et les terres les plus diverses, son application a produit de notables augmentations de rendements ».

Les avantages en seraient multiples et variés : « elle améliore l'état mécanique des sols compacts (calcaires ou non) ; elle favo-

(1) L'emploi de la *Kaïnite*, sulfate double naturel de K et de Mg, dont il a été assez souvent question autrefois, ne semble donc devoir être mentionné ici que pour mémoire.

rise la nutrition des plantes, surtout de celles qui organisent des réserves hydrocarbonées à l'état de sucre (betteraves, vigne) ou à l'état d'amidon (pommes de terre).

« Par son énergique réaction basique, écrit d'autre part T. LEFÈVRE [94], elle amende les terres acides ou les terres fortes ; elle provoque une mobilisation marquée des réserves inactives du sol, quant aux autres éléments fertilisants ; enfin on a fréquemment observé une désintoxication des « terres fatiguées » dont le mécanisme exact n'est pas encore établi ».

Enfin, et ce détail c'est pas le moins suggestif, la dolomagnésie combat et guérit la *chlorose* si fréquente, comme on sait, dans les vignobles des terrains trop chargés en calcaire.

Il paraîtra sans doute légitime d'enregistrer ces résultats comme premiers jalons posés dans un domaine d'exploration particulièrement difficile.

Dès maintenant aussi, ces résultats sont de nature à donner satisfaction au praticien pour lequel l'engrais est toute substance capable, par mélange à la terre, de nous procurer des rendements meilleurs, alors même qu'il ignorerait totalement le mécanisme de l'action favorisante.

Des travaux comme ceux de G. BERTRAND ou de DÉLEZENNE, nous ont appris que cette dernière pourrait consister en une influence activante ou accélératrice de certaines opérations diastasiques (le fait est établi dans le cas du manganèse, du zinc, du calcium, etc...).

Des recherches ultérieures permettront aussi sans doute de découvrir quel est à cet égard le rôle particulier du magnésium ; mais, comme l'écrivait tout récemment le Dr TRABUT [159], l'éminent agronome d'Alger, « en cette matière, l'expérimentation dans les champs doit ouvrir la voie, les théories viendront après ».

Conclusions Générales

Dans toutes les recherches scientifiques, l'emploi d'une méthode impeccable est nécessaire ; peut-être plus que dans les autres branches de la chimie, les recherches de chimie biologique demandent un surcroît de perfectionnement. Aussi je me suis efforcé dans ce travail de satisfaire à ce desideratum, par diverses améliorations réalisées dans les procédés de dosage, en vue d'éliminer les causes d'erreur.

Je rappelle que la présence dans les cendres végétales, d'une proportion assez élevée de fer ou d'aluminium, peut empêcher en partie le magnésium de passer dans la liqueur acétique lors de la séparation de ces métaux. On obviendra à cet inconvénient en versant, *goutte à goutte* l'acide acétique dans le mélange ammoniacal tout en *agitant fortement*. On continue à agiter pendant une à deux minutes, après l'addition de l'acide acétique. En outre on n'obtiendra une bonne séparation du calcium ou du magnésium qu'à la condition d'opérer à une dilution convenable (1 gr. Mg pour 1000^{cc} environ) ou bien de laver les précipités d'oxalates avec de l'eau bouillante jusqu'à dissolution complète de l'oxalate de magnésium. Des solutions à 0, gr. 5 de Mg pour 100^{cc} peuvent exiger 120^{cc} environ d'eau bouillante et des solutions plus concentrées, 1 gr. 5 %, peuvent en demander jusqu'à 250^{cc}.

Récemment, STOKLASA démontrait que les plantes hygrophiles étaient plus riches en aluminium que les xérophiles ; les résultats de mes analyses ne m'ont pas permis d'assimiler le magnésium à l'aluminium à ce même point de vue. Seules les plantes phanérogames herbacées ou suffrutescentes, xérophiles ou hygrophiles se sont comportées à l'égard du magnésium comme à l'égard de l'aluminium. Chez les Fougères analysées, j'ai obtenu des

résultats inverses ; enfin aucune généralisation ne paraît encore possible à l'égard des plantes grasses.

Le nombre de mes dosages est évidemment restreint ; pour étayer solidement ces conclusions, il est nécessaire d'effectuer de nouvelles analyses.

Chez les *végétaux supérieurs*, la « toxicité » a été, pour certains auteurs, le seul attribut qualitatif concédé au magnésium, la seule suggestion inspiratrice des recherches expérimentales sur l'influence de cet élément dans la vie de ces organismes. Les résultats concordants de nombreuses expériences personnelles m'ont conduit, non seulement à un point de vue moins absolu, mais encore m'ont démontré que, sous certaines conditions, cet élément exerce une action bienfaisante sur les plantes. J'ai pu constater en effet que :

1° L'action toxique n'est pas la même pour les différentes parties de la plante. Elle est très nette à 1 gr. de Mg pour 1000^{cc} de liquide nutritif pour la racine et pour la tige. Mais alors que les dilutions supérieures à 1/10.000 sont encore toxiques pour la racine, ces mêmes dilutions, si elles restent inférieures à 5/10.000, sont très favorables au développement de la tige ; ce qui revient à dire, que pour les doses comprises entre 1/10.000 et 5/10.000 le magnésium est toxique pour la racine, mais est très favorable au contraire pour la tige.

2° Les faibles dilutions jusqu'à 1/10.000 sont, par contre, utiles au développement de la plante entière. Comme la plupart des éléments minéraux (Mn, Zn, Bo..., etc., étudiés par G. BERTRAND et ses élèves), le magnésium possède donc un *seuil de toxicité*, seuil au delà duquel il est nocif, mais en deçà duquel il favorise très nettement le développement de la plante. Il ne convient donc pas de parler, d'une façon exclusive, comme le font encore beaucoup d'auteurs, de la nocivité du magnésium pour les végétaux supérieurs, sous peine de voir assimiler cet élément aux métaux dont la nocivité s'établit d'emblée, sans

stade stimulant préalable ; bien au contraire, dans des limites de concentration déterminées, il excite la vitalité de la plante.

Le magnésium présente un seuil de toxicité différent selon que l'on examine le développement de la racine ou de la tige.

Après d'autres expérimentateurs, j'ai pu me rendre compte de la nécessité absolue du magnésium pour les *cryptogames* ; mais en étudiant l'action des différentes doses de cet élément sur le développement de l'*Aspergillus niger*, j'ai pu noter que : tout comme pour les Phanérogames expérimentées, le magnésium est toxique à la dilution de 1 gr. Mg pour 1.000^{cc} de liquide nutritif ; la dilution 5/10.000 est celle qui paraît le mieux lui convenir. Une teneur assez élevée en magnésium est nécessaire pour le développement normal de cette mucédinée : la dose de 1/100.000 est un minimum. En outre, les expériences ci-dessus m'ont montré que, dans un milieu nutritif de Raulin, privé de Mg, largementensemencé, non seulement, comme on l'avait déjà signalé, l'*Aspergillus* ne peut pas se développer, mais encore que ce milieu ne renferme pas de traces sensibles de sucre interverti après quatre jours de culture. Si on ajoute à ce même milieu une trace de Mg, au bout de vingt-quatre heures, non-seulement la culture présente des points végétatifs, mais encore le liquide nourricier réduit très nettement la liqueur cuivrique.

Ces faits, rapprochés des travaux de TRIBOT sur la sucrase, m'ont fait supposer que le Mg jouerait, peut-être, dans la sucrase, un rôle catalytique analogue à celui du Mn dans les oxydases.

*
* *

En résumé, l'activité biologique du magnésium est celle d'un métal universellement répandu chez les végétaux, aussi indispensable que les éléments fondamentaux : C. H. O..., etc., et doué, d'autre part, d'aptitudes spéciales comparables à celles des « infiniment petits chimiques minéraux » les mieux différenciés à ce point de vue.

*
* *

En dépit des rapprochements imposés par l'orientation même de certaines recherches (travaux de LOEW et de son Ecole) et des données concordantes de la lithogénèse ou de l'écologie dolimitiques, il paraît n'exister aucune analogie fondamentale entre la physiologie du calcium et celle du magnésium. Cette dernière comporte d'ailleurs, comme celle de tous les autres éléments minéraux, une certaine gradation dans le sens et dans l'intensité des phénomènes qui lui sont imputables. S'il convenait de souligner particulièrement les relations du magnésium avec quelque autre métal, on pourrait peut-être, conformément aux suggestions de WILLSTAETTER, de GRIGNARD, etc..., songer au Fer, dont le rôle, dans l'édification de certaines molécules organisées n'est pas sans quelque analogie avec celui du magnésium, mais dont l'activité physiologique constituerait cependant l'antithèse vivante de celle du magnésium.

BIBLIOGRAPHIE

1. **Agulhon H.** — Recherches sur la présence et le rôle du bore chez les végétaux. Thèse Sciences. Paris, 1910.
2. **Amann J.** — Contribution à l'étude de l'édaphisme physico-chimique. Lausanne, 1919.
3. **André G.** — Chimie agricole. I. Chimie végétale. 1914.
4. — Chimie agricole. II. Chimie du sol. 1913.
5. — Sur le déplacement de la chaux et de la magnésie chez les feuilles immergées dans l'eau. (*C. R. Acad. Sc., Paris*, t. 156. 1913).
6. — Évolution du calcium et du magnésium chez quelques plantes annuelles. (*C. R. Acad. Sc., Paris*, t. 156. 1913).
7. — Sur les relations qui existent entre la présence du magnésium dans les feuilles et la fonction chlorophyllienne. (*Bull. Soc. chim. France*, 4^e série, t. XIX. 1916).
8. **Aninat.** — Études de quelques dolomies Jurassiques et Dévonienues de l'Hérault. Thèse Montpellier. 1919.
9. **Ascherson P.** et **Graebner P.** — Synopsis der Mitteleuropäischen Flora. Leipzig. 1896.
10. **Astruc A.** — Sur l'essai de la magnésie calcinée. (*Journal Ph^{ie} et Ch^{ie}*, 7^e série, t. XVI, p. 65-110).
11. **Aso.** — On the influence of different ratios of lime and magnesia on the development of plants. (*Bull. Coll. Agric., Imp. Univ., Tokyo*, t. IV, p. 361, 1902).
12. — On the influence of different ratios of lime to magnesia on the growth of Rice. (*Bull. Coll. Agric., Imp. Univ., Tokyo*, t. VI, p. 97. 1904).
13. — Idem. (*J. Coll. Agric., Tokyo*, t. I, p. 171. 1909).
14. — Influence of the Ratio of lime to magnesia on the yield in sand cultures (*J. Coll. Agric., Tokyo*, t. 1, p. 175).

15. **Barral.** — Précis d'Analyse chimique. J.-B. Baillière, Paris.
16. **Beauverie J.** — Action de la pression osmotique du milieu sur la forme et la structure des plantes. (*Ann. Soc. Linnéenne, Lyon*, t. LVIII. 1911).
17. — Revue d'agronomie in *Revue Générale Sciences*, 30^e année. 1919.
18. **Belohoubeck A.** — (*Just bot. Jahrsber.* 1875).
19. **Benecke.** — Einige neuere Untersuchungen über den Einfluss von Mineralsalzen auf Organismen. (*Bot. Zeit.*, t. LXII. 1904).
20. **Bénézech A.** — Les Causses Cévénols. (Essai de Géographie botanique et d'Économie rurale, Millau). 1919.
21. **Bergmann.** — in Moissan, Traité Chimie Minérale, Art. Magnésium. Masson, Paris.
22. **Bernardini et Corso.** — Intorno all'influenza di vari rapporti fra Calce e Magnesia sullo sviluppo delle piante. (*Ann. d. R. Scuola sup. Agric.*, Portici, t. VII. 1907).
23. **Bernardini et Siniscalchi.** — Intorno all'influenza di vari rapporti fra Calce e Magnesia sullo sviluppo delle piante. (*Staz. Agric. Sperim. Ital.*, t. XLII, fas. 4-6. 1909).
24. **Bernardini et Morelli.** — Sull' ufficio fisiologico del magnesio nella pianta verde. (*Rendic. R. Accad. Linc.*, t. XXI p. 357. 1912).
25. **Bertrand G.** — Guide pour les manipulations de chimie biologique. Dunot et Pinat, Paris.
26. — Sur le latex de l'arbre à laque. (*C. R. Acad. Sc., Paris*, t. CXVIII. 1894).
27. — Sur la laccase et sur le pouvoir oxydant de cette diastase. *Ibid.*, t. CXX. 1895.
28. — Sur l'intervention du Mn dans les oxydations provoquées par la laccase. *Ibid.*, t. CXXIV. 1897.
29. — Sur l'action oxydante des sels manganéux et sur la constitution chimique des oxydases. *Ibid.*, t. CXXIV, 1897.
30. — Sur le rôle des infiniment petits chimiques en agriculture. (*Reprinted from Transactions and Organisation eighth international Congress of applied Chemistry*. Washington and New-York, september 4, 1913. 1912).
31. — De l'importance des infiniment petits chimiques dans l'alimentation. (*Bull. soc. Scientifique d'hygiène alimentaire*, t. VIII n° 1. 1920).

32. **Berzélius.** — Traité de chimie. Édition française, Firmin Didot, Paris.
33. **Black.** — in Traité de chimie minérale. Moissan. Masson, Paris. Art. Magnésium.
34. **Blanchetière.** — Sur le titrage de la solution d'acide oxalique. (*Bull. Soc. chim., France*, 4^e série, t. XIX, 1916).
35. **Blasdale.** — The quantitative separation of calcium from magnesium. (*Am. Chem. Soc.*, t. 31, p. 917. 1909).
36. **Boehm.** — *Sitzb. Akad. Wiss. Wien.*, t. LXXXI. p. 287. 1875).
37. **Braconnot.** — in Biochemie der Pflanzen. Czapek.
38. **Braun-Blanquet J.** — Les Cévennes Méridionales (Massif de l'Aigoual). Étude phytogéographique, Genève. 1915).
39. — Eine pflanzengeographische Exkursion durchs Unterengadin und in den Schweizerischen Nationalpark. Zürich, 1918.
40. **Bube K.** — Sur le phosphate ammoniaco-magnésien. (*Bull. Soc. Chim. France*, t. 10, p. 938. 1911).
41. **Burlingham. G. S.** (*Am. Chem. Soc.*, t. 29, p. 1095. 1907).
42. **Bussy.** — (*J. Pharm. Chim.*, t. 15, p. 30. 1829).
43. **Canals E.** — Dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins.
 I. (*Bull. Soc. Chim. France* 4^e série, t. XXIII. 1918).
 II. (*id.* *id.* t. XXV. 1919).
 III. (*id.* *id.* t. XXV. 1919).
 IV. (*C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 171. 1920).
44. — De l'action du Sulfate de magnésium sur le développement de la racine et de la tige. Communication Soc. Chim. Biologique, Paris, 1920.
45. **Cercelet M.** — Les engrais catalytiques. (*Revue de Viticulture*, T. 38. Paris. 1912.)
46. **Christ H.** — La flore de la Suisse et ses origines. Genève et Bâle. 1883).
47. **Clément et Desormes.** — (*Ann. Chim. Phys.*, t. 59, p. 329, 1806).
48. **Coupin H.** — Action nocive des sels de magnésium sur les végétaux. (*Rev. gén. Bot.* 1920).
49. **Cugini G.** — (*Nuov. giorn. bot. ital.*, t. VIII. 1876).
50. **Czapek F.** — Biöchemie der Pflanzen. Bd. II. 1905.
51. — Chlorophyllfunction und kohlenaeure-Assimilation. (*Berichte d. deutsch. bot. Ges.* Bd. 20. 1902).

52. **Daikuhara.** — On the influence of different ratios between lime and magnesia upon the development of *Phaseolus*. (*Bull. Coll. Agric. Imp. Univ. Tokyo*, t. V, p. 501. 1903).
53. **Davy.** — In *Traité chimie minérale*. Moissan. Art. magnésium.
54. **Davy H.** — *Elements of agricultural chemistry*, 2d. ed., p. 281. 1814.
55. **Delezenne.** — Le zinc, constituant cellulaire de l'organisme animal. Sa présence et son rôle dans le venin des serpents. Thèse Sciences, Paris. 1919.
56. **Euler.** -- *Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie*. 1908.
57. **Falk.** — Action des sels de magnésium et de calcium sur l'activité de la lipase du ricin. (*Am. Chem. Soc.*, t. 35, 601. 1913. Analysé in *Bull. Soc. Chim. France*, t. 14. 1913).
58. **Fenton.** — The reduction of carbone dioxyde to formaldehyde in aqueous solution. (*Transaction. J. Chem. Society*. 1907).
59. **Fisher E.** — *Organisch. Synthese und Biologie*. 1907.
60. **Flahault Ch.** — La distribution géograph. des végétaux dans un coin du Languedoc (départ. de l'Hérault). Montpellier, 1893.
61. **Frémy.** — (*C. R. Acad. Sciences. Paris*. T. LXI. 1865).
62. **Frésenius.** — *Traité d'analyse chimique quantitative*.
63. **Friedel G.** — (*Bull. Soc. minéral.*, 1891, p. 120).
64. **Friedel J.** — Quelques observations sur la flore des terrains calcaires granitiques et dolomitiques des environs de Saint-Hippolyte-du-Fort (Gard). *Bull. Soc. bot. France*, 54, 1907, p. 101).
65. — Un châtaignier dans les terrains dolomitiques de l'Aveyron. *Ibid.*, t. 60, 1913, p. 534).
66. **Furuta.** — To what extent should a soil be limed? (*Bull. Coll. Agric. Imp. Univ. Tokyo*, t. IV, p. 371. 1902).
67. **Gautier A.** — *Comm. Soc. Chim. France*. Séance du 20 juillet 1877.
68. — De la chlorophylle. (*Bull. Soc. Chim. France*, t. XXXII, p. 499. 1879).
69. **Gautier A.** et **Clausmann P.** — Influence des fluorures sur la végétation. (*C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 168, p. 976 et t. 169, p. 115. 1919).

70. **Gignoux**. — Sur un organisme producteur de magnésie. (*C. R. sommaire des séances de la Soc. géol. de France*. 1918, p. 42).
71. **Gley**. — Physiologie. J.-B. Baillière, Paris.
72. **Gravier Ch.** — Madréporaires des îles San Thomé et du Prince. (*Ann. Inst. Océanogr.* 1909).
73. **Grew**. — in *Traité chimie minérale*. Moissan. Art. Magnésium.
74. **Grignard**. — Le magnésium en chimie organique. (*Bull. Soc. chim. France*, 4^e série, t. XIII, 1913. Supplément p. 36.)
75. **Heide Von**. — Dosage du Ca dans les excréments et dans l'urine. Analysé in *Bull. Soc. Chim. France*, 4^e série, t. XX, 1916.
76. **Høegbom**. (*Hedwigia*. 1894).
77. **Hoppe-Seyler**. — (*Zeitschr. physiol. Chem.* Bd III, 1879).
78. **Jadin et Astruc**. — Précis d'hydrologie, de géologie et de minéralogie. Maloine, Paris.
79. — Quelques considérations sur la présence, la répartition, le rôle de l'arsenic et du manganèse dans le Règne végétal. (*Rev. Scientif.* 1916, p. 589).
80. **Javillier M.** — Recherche sur la présence et le rôle du zinc chez les plantes. Thèse Paris, 1908.
81. — Essais de substitution du glucinium au magnésium et au zinc pour la culture du *Sterigmatocystis nigra*. (*C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 153, 1913).
82. — La composition élémentaire de nos aliments. (*Revue Scientifique*, 56^e année, 1918).
83. **Joergensen J. et Stiles W.** — Carbon assimilation: A review of recent work on the pigments of the green leaf and the processes connected with them. (*New. Phytol.* XIV-XVI, 1915-1917).
84. **Jourdy** (Général). — Coralliaires et Corallicoles. (*Bull. Soc. géol. France*, 4^e série, t. 13, 1913-1914).
85. — Origine et genèse des dolomies sédimentaires. (*Ibid.* 4^e série, t. 14, 1914-1915).
86. — Dolomies bajociennes. (*C. R. sommaire des séances de la Soc. géol. France*, n° 10. 22 mai 1916).
87. **Kimpflin G.** — Essai sur l'assimilation photo-chlorophyllienne du carbone. Thèse Lyon, 1908.
88. **Knop**. — (*Landw. Versuchstat.* Bd. III, 1861).

89. **Lacroix.** — Minéralogie de la France, I, p. 419.
90. — Notice historique sur Déodat Dolomieu. (*C. R. Acad. Sciences Paris*, t. 167, 1918).
91. **Lagatu.** — La magnésie engrais. (*Progrès agr. et vit.*, Montpellier, t. 72, p. 515, nov. 1919).
92. — Les conditions rationnelles de l'emploi de la magnésie engrais. (*Ibid.* t. 74. p. 399, août 1920).
93. **Lambling.** — Précis de biochimie. Masson, Paris.
94. **Lefèvre.** — La magnésie et la fumure des vignes. (*Revue Viticulture.* T. 51, p. 396. 1919).
95. **Lemoine Mme.** — Structure anatomique des Méllobésies (*Ann. Inst. océanogr.* 1911).
96. **Liebenberg,** — (*Sitzb. Akad. Wiss. Wien*, t. LXXXIV, p. 405. 1881).
97. **Loew.** — (*Flora*, t. L, p. 368. 1892).
98. — *Landw. Vers. Stat.*, t. LIX, p. 467. 1892).
99. — (*Bot. Centralblatt*, t. LXIII, 161. 1895).
100. — (*ibid.* t. LXIV, p. 433. 1895).
101. — (*ibid.* t. LXXIV, p. 257. 1898).
102. — The relation of lime and magnesia. (*Bull. Bur. Plant. Ind. U. S. dept. Agric.* N° 1. 1901).
103. — Lime factor for different crops. (*Bull. Col. Agric. Imp. Univ. Tokyo*, t. IV, p. 381).
104. — (*Flora*, t. XCIV, p. 330. 1905).
105. — (*Bot. Zeit.* t. XL, p. 302. 1908).
106. — (*Bull. Soc. Chim. France*, t. 6, p. 678. 1910).
107. — Zu physiologischen Funktion des Calciums. (*Flora*, 105. 1913).
108. — (*Landwirtschaftliche Jahrb.* Vol. XLIV. Berlin 1914).
109. **Mc Cool.** — The action of certain nutrient and non nutrient bases on plant growth. (*Cornell. Univ. agric. exp. station.* August 1913. Memoir n° 2).
110. **Mameli.** — (*Atti della Reale Acad. dei Lincei, Rendiconti.* 1915)
111. **Maquenne et Demoussy.** — Influence des matières minérales sur la germination des pois. (*C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 165. 1917).
112. — Sur la richesse en cuivre des terres cultivées. (*Ibid.*, 169, p. 937. 1919).
113. — Sur la distribution et la migration du cuivre dans les tissus des plantes vertes. (*Ibid.*, t. 170, p. 87. 1920).

114. — Sur l'absorption du calcium par les racines des plantes et ses propriétés antitoxiques vis-à-vis du cuivre. (*Ibid.*, 23 février 1920).
115. **Massol G.** — Art. magnésium. Traité de chimie minérale de Moissan. Masson. Paris.
116. **Mayer A.** — Untersuech. ueb. die alkohol. Gaerung. 1869.
117. **Miyake.** — The influence of salts common in alkali soils upon the growth of the rice plant. (*Journ. of Biol. Chem.*, t. XVI, p. 285. 1913).
118. **Moissan.** — Traité Chimie minérale. Masson, Paris.
119. **Molisch H.** — (*Sitz-Ber. Wien. Acad.* Bd. CIII. 1894).
120. **Moureu.** — Notions fondamentales de Chimie organique. Gautier-Villars, Paris.
121. **Murmann E.** — Sur la séparation de la chaux et de la magnésie. Analysé in *Bull. Soc. Chim. France*, t. X, p. 939. 1911.
122. — *Ibid.*, t. X, p. 1565. 1911.
123. **Nencki.** — (*Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, XXIV, 1896, p. 2877).
124. **Nencki et Marchlewski.** — (*Berichte d. deutsch. chem. Ges.* XXXIV, 1901, p. 1687).
125. **Nobbe.** — *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1861.
126. **Oddo.** — In Willstätter und Stoll A. Untersuchungen über Chlorophyll, 1913, p. 23).
127. **Osterhout.** — (*Bot. Gaz.*, [t. XLII, p. 127. 1906).
 (*ibid.* t. XLIV, p. 259, 1907).
 (*ibid.* t. XLVII, p. 148. 1909).
 (*ibid.* t. LIV, p. 532. 1912).
128. **Ostwald.** — (*Revue scientifique*, 1^{er} sem. 1902).
129. **Pfeffer.** — Physiologie végétale. Trad. française. Vol. I, 1906.
130. **Planchon J.-E.** — Sur la végétation spéciale des dolomies dans les départements du Gard et de l'Hérault.
131. — Sur la végétation des terrains siliceux dans les départements du Gard et de l'Hérault. (*Bull. Soc. bot. France*, t. I. 1854).
132. — La végétation de Montpellier et des Cévennes dans ses rapports avec la nature du sol. (*Bull. Soc. Languedoc. géographie.* 1879).

133. **Posternak**. — Sur la composition chimique et la signification des grains d'aleurone. (*C. R. Acad. Sc., Paris*, t. 140, 1905).
134. **Pouchet**. — Traité de Pharmacologie. Doin, Paris.
135. **Quartaroli**. — Recherches sur l'action des sels de Mg sur les complexes du Fe, Al, et Bi avec les substances organiques. (*Gaz. chim. ital.*, t. 44, p. 418. 1914. Analysé dans *Bull. Soc. chim. France*, 4^e série, t. 16, p. 861. 1914).
136. **Raffa E.** — Sur la précipitation du magnésium à l'état de phosphates amoniaco-magnésiens. (*Gaz. chim. Ital.*, t. 30, p. 556. 1908. Analysé in *Bull. Soc. chim. France*, 4^e série, t. VIII. 1910).
137. **Raulin J.** — Études chimiques sur la végétation. Thèse Sciences, Paris, 1870.
138. **Raumer**. — Kalk und Magnesia in der Pflanze. (*Landw. Vers. Stat.*, t. XXIX, p. 253).
139. **Robert Th.** — Le rôle physiologique du calcium chez les végétaux. Thèse Sciences, Paris, 1915.
140. **Rose H.** — Traité complet de chimie analytique.
141. **Roux Cl.** — Le problème de l'édaphisme. (*Ann. Soc. Linnéenne, Lyon*, t. 58. 1911). — Les nouvelles contributions du Dr Gola au problème de l'édaphisme. (*Ann. Soc. Bot., Lyon*, t. 37. 1919).
142. **Rouy G.** — Flore de France, vol. XIV, 1913, p. 449.
143. **Ruidell A.** — Sur l'action des sels de calcium peu solubles sur les solutions aqueuses de sels ammoniacaux, notamment sur celles de citrate triammonique. Analysé dans *Bull. Soc. chim., France*, t. X, p. 81, 1911.
144. **Sabatier P.** — La catalyse en chimie organique. Ch. Béranger, Paris.
145. — Conférence. Univ. Strasbourg, 23 mai 1919, in *Revue Scientifique*.
146. **Sachs**. — *Landw. Versuchstat.* Bd. II. 1860).
147. **Salm-Horstmar**. — Versuche und Resultate über die Nahrung der Pflanzen. Braunschweig 1856.
148. **Saussure (de)**. — Recherches chimiques sur la végétation. Paris, 1804.
149. **Schimper W. O.** — Pflanzengeographie auf physiol. Grundlage. Leipzig 1898.

150. **Schultz H.** — (*Pflüger's Arch.* Bd. XLII Heft. II. 1888). — (cité d'après Czapek).
151. **Sestini F.** — (*Staz. speriment. agric. ital.* Vol. XV. 1888).
152. **Siegfried M.** — (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* Vol. 44. 1905).
153. **Silva R.-D.** — Traité d'analyse chimique.
154. **Sollas W.-J.** — The age of the Earth and others geological studies. Funafuti. 1905.
155. **Solvay E.** — Physico-chimie et biologie. (*Rev. gén. Sciences.* 1908).
156. **Stoklasa.** — (*Biochem. Zeitschrift*, t. 88. 1918. Analysé in *Bull. Inst. intern. agricult.*, t. XI. 1918).
157. **Suzuki.** — On the influence of a certain ratio between lime and magnesia on the growth of the Mulberry-tree. (*Bull. Coll. Agric. Imp. Univ. Tokyo*, t. V, p. 495. 1903).
158. **Takeuki.** — On the absorption of varying amounts of lime and magnesia by plants. *Ibid.*, t. VII, p. 579. 1908.
159. **Trabut J.** — A propos de la toxicité de la magnésie. (*Progrès agric. et vitic.*, Montpellier, t. 74, p. 445. 9 mai 1920).
160. **Tribot J.** — Sur l'influence accélératrice de la magnésie dans la transformation du saccharose. (*C. R. Acad. Sciences*, Paris, t. 147. 1908. *Ibid.*, t. 148. 1909. [2^{me} note]).
161. **True et Bartlett.** — Absorption and excretion of salts by roots, as influenced by concentration and composition of culture solutions. I. Concentrative relations of dilute solution of calcium and magnesium nitrates to pea roots. (*Bull. Bur. Pl. Ind. U. S. dept. Agric.*, n° 231. 1912).
162. **Tswett M.-S.** — L'état actuel de nos connaissances sur la chimie de la chlorophylle. (*Rev. gén. Sciences*, Paris, t. 23. 1912)
163. **Vaccari L.** — La flore de la serpentine, du calcaire et du gneiss dans les Alpes graies Orientales. Aoste, 1903.
164. **Valentin.** — In Traité Chimie minérale. Moissan. Art. Magnésium. Masson, Paris.
165. **Vandervelde A.-J.** — (*Bull. Assoc. Belg. Chim.*, t. XVII, 1903, p. 253),
166. **Volkens.** — (*Berichte d. deutsch. bot. Ges.* Bd. V. 1887).

167. **Warthiadi.** — Veränderungen der Pflanze unter dem Einfluss von Kalk und Magnesia. (Dissert. München. Analysé dans *Bot. Centralbl.*, t. CXVII, p. 587.
168. **Willstaetter R.** und **Stoll. A.** — Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin. 1913.
169. — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin. 1918.
170. **Woelf.** — (*Landw. Vers. Stat.*, t. VI, p. 203. 1864).
-

2^{me} THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude d'une raie spectrale. Conditions qui influent sur sa largeur,
sa position, sa structure.

Vu et approuvé :
Paris, le 29 octobre 1920,
L'Assesseur du Doyen
de la Faculté des Sciences,
G. LIPPMANN.

Vu
et permis d'imprimer :
Le Recteur
de l'Académie de Paris,
PAUL APPELL.

